Kapillaranalyse kolloider Lösungen

Thèse

présentée à la Faculté des Sciences
de
l'Université de Neuchâtel

pour

obtenir le grade de docteur ès sciences

ACAD.
IMPR. BAT.
BIBL.

par

Naima Sahlbom
de Stockholm

DRESDEN 1910
Theodor Steinkopff, Verlagsbuchhandlung

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de MM. les professeurs

BILLETER et BERTHOUD

autorise l'impression de la thèse de Mlle. *Naima Sahlbom,* intitulée „Kapillaranalyse kolloider Lösungen", sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Le Doyen
E. Le Grand Roy

Neuchâtel, le 13 juillet 1910,

Die Arbeit erscheint gleichzeitig in den **„Kolloidchemischen Beiheften"** (Ergänzungshefte zur „Kolloid-Zeitschrift"), Monographien für reine und angewandte Kolloidchemie, Band II, Heft 3—4. Herausgegeben von Dr. **Wo. Ostwald.** (Verlag von **Theodor Steinkopff, Dresden.**)

Meiner
lieben Schwester

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555007_0017

Einleitung.

Der Begründer der Kapillaranalyse war Chr. F. Schönbein, der im Jahre 1861 der Naturforschenden Gesellschaft in Basel seine Beobachtungen: „Ueber einige durch die Haarröhrchenanziehung des Papieres hervorgebrachten Trennungswirkungen", vorlegte[1]).

Chr. F. Schönbein benutzte für seine Versuche 24 cm (8″) lange, 3 cm (1″) breite Streifen von ungeleimtem Papier, die senkrecht aufgehängt wurden und 3 cm (1″) tief in ca. einprozentige Lösungen von verschiedenen Salzen, Alkalien, Säuren oder Farbstoffen hineintauchten. In fast allen Fällen eilte das Wasser den gelösten Substanzen voraus. Die Steighöhe der Lösung wurde direkt oder mittels Tüpfelproben ermittelt und zeigte sich für jede Substanz charakteristisch. Salzmischungen bilden Zonen, die an sich oder nach Behandlung mit geeigneten Reagenzien charakteristische Färbungen aufwiesen und so eine Trennung der betreffenden Stoffe darstellten. Chr. F. Schönbein hatte damit eine qualitative Methode beispielsweise zur Untersuchung von verdünnten Lösungen einfacher und gemischter Farbstoffe gefunden.

Schon lange bedient man sich in den Färbereien dieser einfachen auf Kapillarwirkung beruhenden Methode zur schnellen Prüfung der Farbstoffe (Tüpfelprobe). Wenn man ein Filtrierpapier mit einer verdünnten Farbstofflösung betupft, so verbreitet sich der Fleck und erzeugt dabei ein eigenartiges Bild, das für jeden Farbstoff, bei Anwendung einer bestimmten Papiersorte, ziemlich konstant und für praktische Zwecke hinreichend bezeichnend ist. Farbstoffmischungen werden in Form feiner Pulver auf einen Bogen nassen Filtrierpapiers geblasen und erzeugen dort die charakteristischen, zur Erkennung der einfachen Bestandteile führenden Flecke.

---

[1]) Chr. F. Schönbein, Verhandlungen der Naturforsch. Ges. zu Basel **3**, 268 (1861); **4**, 1 (1864).

Durch Chr. F. Schönbein's interessante Beobachtungen angeregt, begann bald nachher Friedr. Goppelsroeder[1]) in derselben Richtung umfassende Untersuchungen. Durch langjährige und weit ausgedehnte Studien über das Verhalten zahlreicher Substanzen in verschiedenen Lösungsmitteln zu wechselnden Kapillarmedien hat er die Grundlagen einer systematischen Kapillaranalyse aufgebaut und damit eine außerordentlich empfindliche Analysenmethode zum Nachweis kleinster Spuren einzelner Stoffe in höchst komplizierten Gemischen geschaffen. Wenn auch das Ziel, ein allgemein gültiges Gesetz über die Kapillaranalyse aufzustellen, noch nicht erreicht ist, so bieten doch die Goppelsroeder'schen Arbeiten ein ungemein reichhaltiges Material, das auch von anderen Forschern zu theoretischen Ueberlegungen benutzt wurde und das eine ganze Reihe von neueren Arbeiten veranlaßt und befruchtet hat[2]).

Unter den vielen verschiedenartigsten Substanzen, die Friedr. Goppelsroeder auf ihr kapillaranalytisches Verhalten untersucht hat, erwähnt er auch einen anorganischen kolloiden Stoff, nämlich das sogenannte lösliche Silber. In seiner „Anregung zum Studium der Kapillaranalyse" (1906) beschreibt er auf Seite 53 das Verhalten von Carey Lea's Silberlösung im Filtrierpapierstreifen. Das Silber folgte dem Wasser bis oben und konnte mit Schwefelammonium noch an der Steighöhe des Wassers — 12,6 und 15,2 cm nach resp. 15 Minuten und 1 Stunde — nachgewiesen werden.

Von der Vermutung ausgehend, daß nicht alle kolloiden Lösungen sich gleich verhalten, hatte Professor Fr. Fichter verschiedene anorganische Kolloide in derselben Weise untersucht und dabei gefunden, daß das Steigen im Filtrierpapier in offenbarem Zusammenhang mit dem elektrischen Charakter der Kolloide stehen muß, indem die positiven Kolloide nicht emporsteigen, während die negativen immer eine beträchtliche Steighöhe erreichen; das kolloide Silber gehört zu der letzteren Klasse.

Zur weiteren Verfolgung und Aufklärung dieser interessanten Beobachtung überließ mir Professor Fr. Fichter die eingehendere Untersuchung des Phänomens, welche Arbeit ich unter seiner Leitung

---

[1]) Friedr. Goppelsroeder, Verhandlungen der Naturforsch. Ges. zu Basel **3**, 268 (1861); **14** (1901); **17** (1904); **19** (1907); vgl. a. Koll.-Zeitschr. **4, 5, 6** (1909—1910)

[2]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **2**, II. Supplementheft, XX (1908). J. Holmgren, Biochem. Zeitschr. **14**, 18 (1908). Zd. H. Skraup, Monatshefte für Chemie **30**, 675 (1909).

im „Chemischen Institut der Universität Basel“ während des Wintersemesters 1908/1909 und des Sommersemesters 1909 und eines Teils des Wintersemesters 1909/1910 ausführte.

Für das unermüdliche Interesse, mit dem Herr Professor Fr. Fichter meine Arbeit verfolgte, möchte ich hier meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Die physikalischen Messungen wurden teilweise in der physikalischen Anstalt der Universität Basel ausgeführt. Für das Entgegenkommen und die wertvollen Ratschläge des Herrn Professor A. Hagenbach und des Herrn Privatdozent H. Zickendraht bin ich ebenfalls zum besten Danke verpflichtet.

I. Das Grundphänomen.

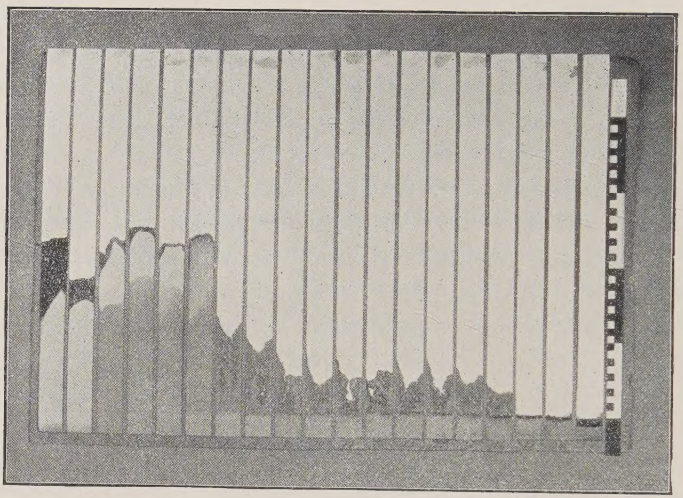
1. Versuchsanordnung.

Als Kapillarmedium wurde Filtrierpapier gewählt, und zwar die von Friedr. Goppelsroeder wegen großer Saugfähigkeit empfohlene Qualität Nr. 598 von der Firma Schleicher & Schüll in Düren.

Die 3 cm breiten Papierstreifen wurden frei aufgehängt, an einem Glasstab mittels Holzklammern befestigt und in 100 ccm der Versuchslösungen, die sich in kleinen Bechergläsern von möglichst gleicher Weite befanden, eingetaucht. Ich disponierte für die Versuche über ein kleines, vor Luftzug und starkem Temperaturwechsel, wie vor Säuredämpfen gut geschütztes Zimmer. Trotzdem ist die Verdunstung an dem Papier so stark, daß die maximale Steighöhe des Wassers nicht erreicht wird; es stellt sich eine Art Gleichgewichtszustand zwischen der kapillaren Saugkraft und dem Verlust durch Verdampfung ein. Doch zeigte sich diese Anordnung für die allgemeinen Versuche praktischer als die später in einzelnen Fällen durchgeführte Aufhängung der Streifen in weiten Glasröhren. Das Aufhängen der Streifen zwischen Glaslinealen, von Friedr. Goppelsroeder in einigen Fällen versucht, schien mir nicht ratsam hier, wo die unteren Partien des Papierstreifens beobachtet und gemessen werden sollten, da eine störende Kapillarwirkung zwischen Papier und Glaswand zu befürchten war.

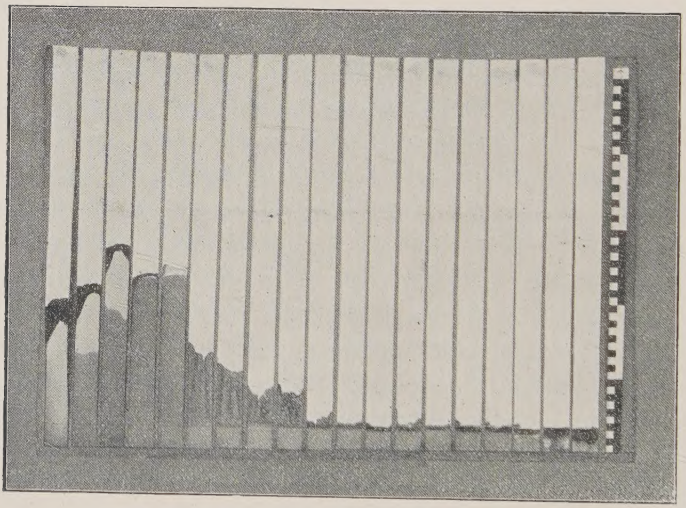
Die Beobachtungen gelten also, wenn nichts anderes bemerkt ist, für frei hängende Streifen und eine Dauer der Kapillaranalyse von 24 Stunden.

Fig. 1



Dialyse einer Ferrichloridlösung

Fig. 2



Dialyse einer Ferrinitratlösung

2. Kapillaranalytische Verfolgung der Dialyse einer Ferrisalzlösung.

Eine frisch bereitete 10 prozentige Lösung von Ferrichlorid oder Ferrinitrat steigt im Filtrierpapier gleich hoch wie das Wasser. Das Salz sammelt sich bei 24 stündiger Kapillaranalyse oben im Streifen zu einer konzentrierten Zone an, unterhalb deren bei Ferrinitrat

eine gleichmäßige gelbe Färbung, bei Ferrinitrat eine unregelmäßige bräunliche Zone zu beobachten ist. Wird nun die Salzlösung längere Zeit in einem Pergamentschlauch gegen destilliertes Wasser dialysiert und jeden Tag eine Probe unter genau gleichen Umständen — 10 ccm Lösung verdünnt auf 100 ccm — kapillarisiert, so zeigt sich bald eine starke Abnahme der obersten gesättigten Salzzone, während im unteren Teil des Streifens immer deutlicher braune Zonen sichtbar werden, die anfänglich diffus sind und fast bis zur Steighöhe des Wassers reichen (die man auf allen Streifen infolge des kleinen Schmutzrandes deutlich sieht), um mit fortschreitender Dialyse sich mehr und mehr in der Nähe der Eintauchsgrenze zu halten. In einem gewissen Stadium (vom siebenten bis sechzehnten Tage bei Ferrichlorid, vom sechsten bis neunten Tage bei Ferrinitrat) bekommt man eigentümliche dendritische Formen; die Höhe dieser Gebilde verringert sich dann von Tag zu Tag.

Wenn der Inhalt des Schlauches nichts mehr hinausdiffundieren läßt, und im Außenwasser keine nachweisbaren Mengen von Cl' bezw. NO_3' mehr zu finden sind, oder also wenn die Eisenoxydlösung vollständig kolloid geworden ist, so steigt sie schließlich überhaupt nicht mehr, sondern wird sofort unten an der Eintauchsgrenze auf dem Papier als Gel ausgefällt. Durch das Gel wandert das Wasser ganz farblos bis zur gewöhnlichen Steighöhe hinauf. Die Abnahme der Steighöhe ist aus Tabelle 1 zu sehen.

Viel besser noch als die Zahlen der Tabelle geben die Bilder Fig. 1 und Fig. 2 das Grundphänomen wieder; die stark dunklen Flecke der ersten Streifen (von links beginnend) sind die konzentrierten Salzzonen, und auf den letzten Streifen rechts sieht man ebenso starke Fällungen von Eisenoxyd aus den fertig dialysierten Lösungen. Diese Fällungen sind in Wasser vollkommen unlöslich, sie bestehen aus dem Eisenoxydgel.

Aus dem beschriebenen Verhalten der Ferrisalzlösungen bei der Dialyse muß folgender Schluß gezogen werden: Reine kolloide Eisenoxydlösungen können im Filtrierpapierstreifen bei der Kapillaranalyse nicht aufsteigen, sondern werden in der untersten Zone unmittelbar bei der Eintauchsgrenze gefällt.

Da diese Beobachtung auf einen Gegensatz des Verhaltens positiver und negativer Kolloide bei der Kapillaranalyse hinweist, insofern Friedr. Goppelsroeder am negativ elektrischen Silbersol normales Ansteigen beobachtet hat, so mußte zunächst ein größeres Material an positiven und negativen Kolloiden durchgeprüft werden.

Tabelle 1

Ferrichlorid			Ferrinitrat		
nach Tagen	Wasser cm	Ferrisalz cm	nach Tagen	Wasser cm	Ferrisalz cm
1	23,5	23,0	1	17,0	17,0
2	17,8	17,8	2	19,0	19,0
3	23,2	23,2	3	24,3	24,3
4	24,5	24,5	4	20,5	20,5
5	22,5	22,5	5	22,0	21,2
6	23,8	23,8			Eisenoxydsol
		Eisenoxydsol	6	17,5	10,0
7	20,3	11,0	7	16,3	7,8
8	21,8	8,5	8	17,5	5,0
9	19,0	5,3	9	19,5	4,8
10	23,6	4,3	10	21,5	1,2
11	20,0	5,0	11	16,7	0,5
12	18,9	6,0	12	19,8	0,4
13	22,3	4,5	13	20,3	1,0
14	23,0	4,0	14	17,7	0,4
15	20,9	4,5	15	18,5	0,5
16	21,6	3,2	16	20,5	0,4
17	15,1	0,3	17	22,6	0,2
18	14,5	0,2	18	17,2	0,1
19	15,2	0	19	19,7	0

II. Kapillaranalytisches Verhalten verschiedener elektropositiver und elektronegativer Kolloide.

1. Darstellung der kolloiden Lösungen.

Folgende kolloiden Lösungen wurden auf ihr kapillaranalytisches Verhalten geprüft:

Elektropositive Kolloide:

Ferrioxyd
Chromioxyd
Aluminiumoxyd
Zirkondioxyd
Thoriumdioxyd
Cerioxyd
Kuprioxyd
Rutheniumoxyd

Elektronegative Kolloide:

Berlinerblau
Uranylferrozyanid
Kupriferrozyanid
Selen
Silber
Gold
Molybdänsäure
Molybdänblau
Arsensulfid
Antimonsulfid
Vanadinsäure

Der bequemen Beobachtung wegen wurden gefärbte kolloide Lösungen bevorzugt. Gerade bei den positiven Kolloiden, deren man ja nicht sehr viele kennt und die für meine Versuche eine große Bedeutung besitzen, sind aber eine ganze Anzahl farblos. Ein einfacher Kunstgriff hat indessen auch ihre Beobachtung sehr bequem gestaltet. Man setzt nämlich zu der farblosen kolloiden Oxydlösung eine Spur eines Beizenfarbstoffes und bekommt dadurch ein deutlich gefärbtes Kolloid. Natürlich muß die Farbstoffmenge so gering sein, daß der elektrische Charakter der Kolloidlösung nicht beeinflußt wird; immer muß das elektropositive Oxydkolloid im großen Ueberschuß bleiben und als Schutzkolloid dem entstandenen Farblack seinen elektropositiven Charakter aufzwingen.

Alle Lösungen wurden durch Dialyse möglichst sorgfältig gereinigt. Schutzkolloide, wie Protalbinverbindungen oder Gummiarabikum usw., wurden vermieden, weil man mit ihnen höchstens das Verhalten des Schutzkolloids selbst untersuchen könnte.

a) Eisenoxydsol wurde zuerst nach der klassischen Methode von Th. Graham [1]) hergestellt. Eine Ferrichloridlösung wurde mit soviel Ammoniumkarbonat versetzt, daß noch kein dauernder Niederschlag entstand, und der Dialyse unterworfen. Später wurde Ferrichloridlösung oder noch besser Ferrinitratlösung nach W. Biltz [2]) direkt dialysiert. Das Chlorid gab ein im auffallenden Lichte stark opalisierendes Hydrosol, das Nitrat dagegen eine klare kolloide Lösung, so daß für die weiteren, später zu beschreibenden Versuche immer die W. Biltz'sche Methode benutzt wurde. Beide Lösungen zeigten nach 15tägiger Dialyse in schlagender Weise das Phänomen der Fällung im Papierstreifen. Die fertige Lösung wurde auf eine bestimmte Konzentration eingestellt, meistens 0,1 normal (= 2,666 g Fe_2O_3 im Liter).

b) Chromioxydsol wurde nach Graham's Methode ganz analog dem Eisenoxyd in ziemlich konzentrierter Lösung erhalten. Bei direkter Dialyse einer Chromichlorid- oder Chrominitratlösung diffundiert das Salz größtenteils hinaus, aber das zurückgebliebene Sol kann durch vorsichtiges Eindampfen konzentriert werden.

Vor kurzem beschrieb H. W. Woudstra [3]) ein von ihm aus Chromiazetat dargestelltes rotes kolloides Chromioxyd. Schon H. Reinitzer [4])

[1]) Th. Graham, Ann. d. Chem. **121**, 48 (1862).
[2]) W. Biltz, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **35**, 4433 (1902).
[3]) H. W. Woudstra, Koll.-Zeitschr. **5**, 33 (1909).
[4]) H. Reinitzer, Monatshefte f. Chem. **3**, 255 (1882).

hat übrigens eine solche rote kolloide Chromioxydlösung erhalten. Nach den beiden von H. W. Woudstra angegebenen Methoden habe ich wohl sehr schöne rote Lösungen bekommen, aber bei andauernder Dialyse ging schließlich die rote Farbe in die grüne des gewöhnlichen Chromioxydsols über. Die rote Lösung ist demnach vermutlich noch mit Chromiazetat verunreinigt. Die von H. W. Woudstra beobachtete große Unempfindlichkeit der roten Lösung gegenüber Elektrolyten spricht ebenfalls dafür, daß kein reines Kolloid vorliegt.

c) Aluminiumoxyd wurde nach W. Hantzsch und C. Desch [1]) aus Aluminiumchlorid bereitet, mit einer Spur Hämatoxylin gefärbt und dialysiert. Die rotviolette Lösung stieg noch nach 20tägiger Dialyse 2 bis 3 cm hoch im Papierstreifen und war jetzt sehr stark verdünnt. Bessere Resultate gab Aluminiumazetat. Schon W. Crum [2]) hatte beobachtet, daß eine Lösung von essigsaurer Tonerde, welche durch anhaltendes Kochen den größten Teil der Säure verloren hatte, plötzlich gelatinierte. Th. Graham dialysierte eine zuerst erhitzte Lösung von essigsaurer Tonerde und erhielt so seine „lösliche Metatonerde". In derselben Weise gelang es mir leicht, eine kolloide Aluminiumoxydlösung zu erhalten, die schon nach fünftägiger Dialyse nicht mehr im Papierstreifen hinaufstieg. Das Sol wurde mit ein paar Tropfen verdünnter Hämatoxylinlösung rotviolett gefärbt und noch weitere fünf Tage dialysiert. Eine auf 0,2 normal Al_2O_3 (= 3,41 g pro Liter) eingestellte Lösung zeigte das Fällungsphänomen ausgezeichnet.

d) Zirkondioxydsol bereitete ich nach W. Biltz [3]) durch Eindampfen einer Zirkoniumnitratlösung auf ein kleines Volumen, Verdünnen und Dialysieren. Das mit Hämatoxylin dunkelviolett gefärbte Sol zeigte nach achttägiger Dialyse das typische Fällungsphänomen bei der Kapillaranalyse.

e) Thoriumdioxydsol [4]). Eine Thoriumnitratlösung wurde mit Ammoniak partiell gefällt und der Niederschlag durch Zusatz von mehr Thoriumnitrat gerade aufgelöst. Nach Versetzen mit Hämatoxylin wurde die tiefrote Lösung acht Tage dialysiert. Im Papierstreifen trat die Ausflockung an der Eintauchsgrenze prompt ein.

---

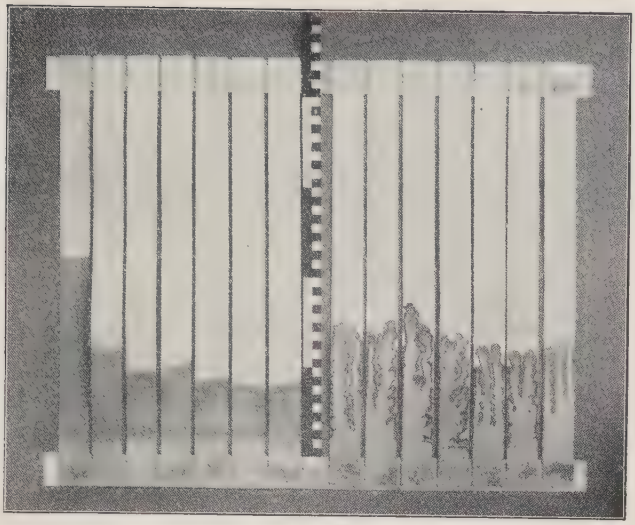
[1]) W. Hantsch und C. Desch, Ann. d. Chem. **323**, 30 (1902).

[2]) W. Crum, Poggendorff's Annalen **89**, 156 (1854).

[3]) W. Biltz, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **35**, 4433 (1902).

[4]) l. c.

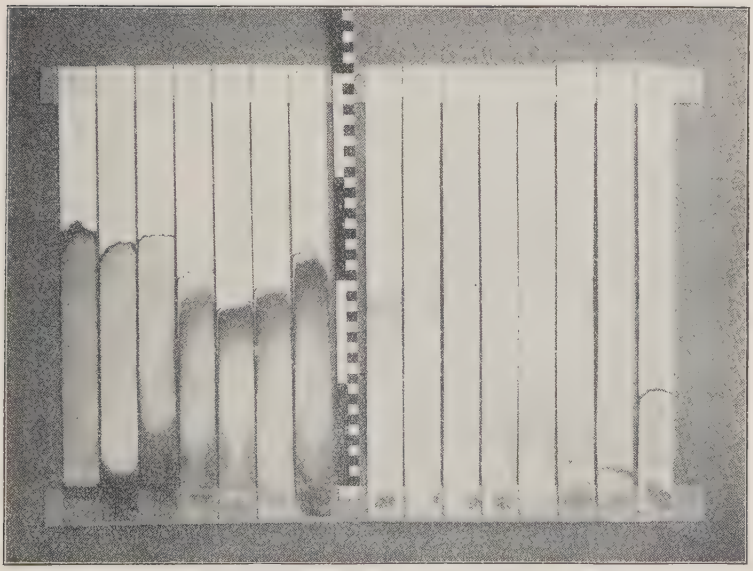
Fig. 3



Dialyse einer Berlinerblaulösung

Dialyse einer Uranylferrozyanidlösung

Fig. 4



Dialyse einer Selenlösung

Dialyse einer Ferrozyankupferlösung

f) Cerioxydsol, durch achttägige Dialyse von Ceriammoniumnitrat [nach W. Biltz dargestellt[1])] als hellgelbe Lösung erhalten, flockte ebenfalls im Papierstreifen an der Eintauchsgrenze aus.

g) Kupferoxydsol. Die nach den Angaben von H. Ley[2]) durch Hydrolyse von Kupfersuccinimid und Dialyse erhaltene, leider sehr verdünnte braune Lösung zeigte schon nach dreitägiger Dialyse nur noch unten im Filtrierpapierstreifen eine scharf begrenzte, 0,3 cm hohe braune Zone. Das Sol ist sehr empfindlich und flockt beim Aufbewahren allmählich aus.

h) Ruthenioxydsol wurde leicht aus Rutheniumchloridlösung durch dreitägige Dialyse als schwarzbraune, gut haltbare Lösung dargestellt und zeigte das Fällungsphänomen sehr ausgeprägt.

A. Gutbier und G. Hofmeyer[3]) haben bei ihren Versuchen, kolloides Ruthenium darzustellen, die unerwünschte Bildung des Ruthenioxydsols beobachtet, aber sie haben das Kolloid nicht weiter gereinigt und untersucht.

Bei den negativen Kolloiden, deren Darstellung im folgenden beschrieben wird, wurde der Verlauf der Dialyse ebenfalls kapillaranalytisch verfolgt, aber mit dem Ergebnis, daß die Lösungen bei fortschreitender Reinigung im Filtrierpapierstreifen durchweg gleich hoch, ja in einzelnen Fällen noch höher steigen als am Anfang.

i) Berlinerblausol. Der nach K. A. Hofmann's[4]) Angaben aus Kaliumferrozyanid und Ferriammoniumsulfat erhaltene blaue Niederschlag wurde andauernd mit Oxalsäure digeriert, bis der größte Teil in Lösung gegangen war. Während einer 14tägigen Dialyse diffundierte die Lösung stark durch den Schlauch, und der beim Kapillarisieren erhaltene Papierstreifen zeigte infolge der zunehmenden Verdünnung eine immer hellere blaue Farbe, aber die Steighöhe wurde bald ziemlich konstant. Die Photographie, Fig. 3 links, gibt die obere, hellblaue Zone des aufgestiegenen Kolloids kaum wieder, aber die Grenze der Steighöhe ist als Rand wenig unterhalb der Wassergrenze deutlich sichtbar. Eine verdünntere Lösung steigt viel gleichmäßiger, ohne die Bildung dunkler Zonen im unteren Teil des Streifens.

[1]) l. c.
[2]) H. Ley, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **38**, 2200 (1906).
[3]) A. Gutbier und G. Hofmeyer, Journ. f. prakt. Chem. **71**, 454 (1905).
[4]) K. A. Hofmann, Ann. d. Chem. **337**, 1 (1904).

k) Uranylferrozyanidsol, ein neues, bisher noch nicht beschriebenes Kolloid, wurde sehr leicht auf folgende Weise erhalten. Beim Vermischen einer Lösung von Kaliumferrozyanid mit der Hälfte der berechneten Menge Uranylazetat entsteht keine Fällung, sondern eine dunkelrote Färbung, die bei der Dialyse ein schönes haltbares Sol gibt. Der Dialysengang ist auf dem Bild, Fig. 3 rechts, wiedergegeben. Eine verdünntere Lösung erzeugt nicht die eigentümliche bäumchenartige Zeichnung, aber der Streifen wird nur schwach angefärbt, so daß die mit der konzentrierten Lösung erhaltenen Streifen zur photographischen Wiedergabe besser geeignet sind. Man sieht auch auf diesem Bild sehr deutlich, daß von einer Abnahme der Steighöhe nicht die Rede ist.

l) Kupriferrozyanid wurde nach den Angaben von Th. Graham[1]) und J. Duclaux[2]) analog dem Berlinerblau, aber nur in sehr verdünnter Lösung erhalten. Die Kapillarstreifen wurden schwach gefärbt, mit dunkleren Zonen unten, aber eine scharfe Ausfällung an der Eintauchsgrenze fand nicht statt (Fig. 4 rechts).

m) Selensol wurde nach W. Biltz[3]) aus sublimierter seleniger Säure durch vorsichtiges Reduzieren mit Schwefeldioxyd bereitet. Die klare, rote Lösung wurde durch Dialyse gereinigt und zeigte dann beim Kapillarisieren ein dem Eisenoxydsol gerade entgegengesetztes Verhalten im Filtrierpapier. Die Steighöhe nahm mit weitergehender Dialyse zu (Fig. 4 links).

n) Silbersol wurde nach der bekannten Methode von Carey Lea[4]) aus Silbernitrat mit Natriumzitrat und Ferrosulfat als klare, dunkelrote Lösung erhalten. Nach andauernder Dialyse wurde das Sol stark opalisierend und flockte beim Aufbewahren aus. Die Steighöhe im Filtrierpapier blieb immer gleich groß, eine graue Zone von metallischem Silber setzte sich unten auf dem Streifen ab, darüber war nur eine schwache Anfärbung, aber das Silber konnte bis zur Steighöhe des Wassers mit Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden.

o) Goldsol. Am besten gelang die Herstellung eines haltbaren Sols nach den Vorschriften von R. Zsigmondy[5]). Während der Dialyse nahm die Steighöhe im Filtrierpapier nicht ab, aber die Streifen sind nur hellrosa gefärbt.

---

[1]) Th. Graham, Ann. d. Chem. **121**, 48 (1862).
[2]) J. Duclaux, Journ. de Chimie physique **5**, 329 (1907).
[3]) W. Biltz, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **37**, 1098 (1904).
[4]) Carey Lea, American Journal of Science **37**, 476; **38**, 47 (1889).
[5]) R. Zsigmondy, Ann. d. Chem. **301**, 29 (1898).

Eine andere kolloide Goldlösung, nach G. Bredig[1]) durch elektrische Zerstäubung in reinem destilliertem Wasser dargestellt, wanderte ebenfalls im Filtrierpapier mit rosaroter Farbe bis oben.

p) Molybdänsäuresol bereitete ich nach Th. Graham[2]) durch Lösen von fester Molybdänsäure in Natronlauge und Ansäuern mit Salzsäure als schwachgelbe Lösung. Die Papierstreifen wurden kaum gefärbt beim Kapillarisieren, aber die Steighöhe des Kolloids konnte durch Betupfen mit Schwefelwasserstoff noch nach 12tägiger Dialyse bis an die Wassergrenze verfolgt werden.

q) Molybdänblausol. Nach W. Biltz[3]) wurde Ammoniummolybdat mit Schwefelsäure versetzt und in der Siedehitze mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die filtrierte dunkelblaue Lösung wurde durch Dialyse gereinigt und war sehr haltbar. In den Kapillarstreifen stieg das Kolloid immer mit dem Wasser bis oben, aber die blaue Farbe verschwand allmählich auf den getrockneten Streifen infolge Oxydation an der Luft zu Molybdänsäure.

r) Arsensulfidsol bekam ich nach Heinrich Winter[4]) und H. Schulze[5]) durch vorsichtiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige Lösung von arseniger Säure, Vertreiben des Ueberschusses an Schwefelwasserstoff durch Wasserstoff, und Abfiltrieren von den groben Flocken, als gelbe, im durchfallenden Lichte klare Lösung. Während der siebentägigen Dialyse stieg das Kolloid immer gleich, etwa 13 cm, hoch in den Kapillarstreifen.

s) Antimonsulfidsol wurde aus Brechweinsteinlösung in analoger Weise auch nach H. Schulze bereitet, aber es ist viel empfindlicher und flockt leicht aus im Dialysierschlauch. Es gelang mir schließlich doch, eine haltbare orangerote Lösung zu gewinnen, die nach 15tägiger Dialyse immer noch 10 cm hoch im Kapillarstreifen stieg.

2. Der Gegensatz im kapillaranalytischen Verhalten der positiven und negativen Kolloide.

Schon bei den einzelnen Lösungen ergab sich im vorhergehenden Abschnitt die Gelegenheit auf die Tatsache hinzuweisen, daß alle von mir untersuchten positiven Kolloide an der Eintauchsgrenze des

[1]) G. Bredig, Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 514 (1898).
[2]) Th. Graham, Ann. d. Chem. **121**, 48 (1862).
[3]) l. c.
[4]) Heinrich Winter, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **43**, 228 (1905).
[5]) H. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. **25**, 431 (1882); **27**, 320 (1883).

Filtrierpapierstreifens gefällt werden und daß alle negativen Kolloide im Papier steigen. Freilich steigen nicht alle negativen Kolloide gleich hoch; einzelne sammeln sich im unteren Teil des Streifens zu stärker gefärbten Partien an. Kein einziges negatives Kolloid wird aber unmittelbar an der Eintauchsgrenze gefällt.

Bei der Beurteilung der mit negativen Kolloiden erhaltenen Bilder ist auch hervorzuheben, daß alle Kapillarisierversuche 24 Stunden lang dauerten. Bei so langem Stehen der Lösungen, die auf dem Streifen in dünner Schicht der Luft ausgesetzt sind, ist aber die Einwirkung des Kohlendioxyds und ähnliche äußere Faktoren in Betracht zu ziehen, wodurch auf dem Streifen selbst ebenfalls Fällungen veranlaßt werden können. Immer aber werden die negativen Kolloide anders gefällt als die positiven; nie findet die Fällung in der Zone unmittelbar bei der Eintauchsgrenze statt.

Einen hübschen Ueberblick gewährt folgende Tabelle mit der zugehörigen Fig. 5, wo die Steighöhen der reinen Hydrosole nach 24 Stunden Kapillaranalyse wiedergegeben sind.

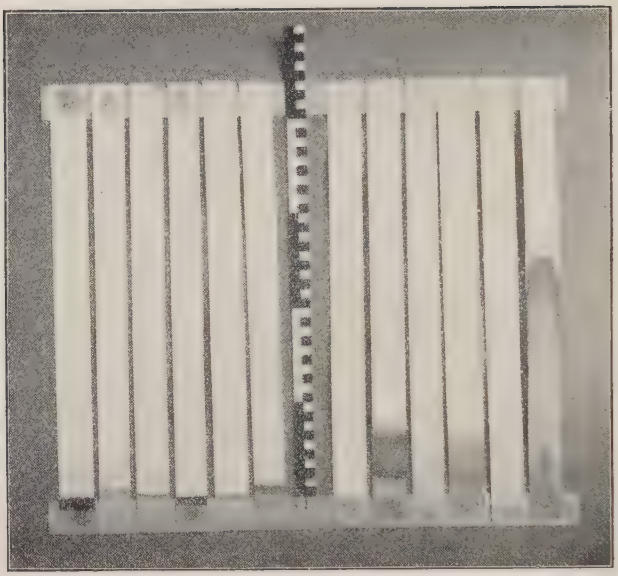
Tabelle 2

Streifen	Positive Kolloide	Steighöhe cm		Streifen	Negative Kolloide	Steighöhe cm	
		Wass.	Sol bez. Gel			Wass.	Sol bez. Gel
1	Ferrioxyd	21,0	0,2	7	Gold	34,0	30,3
2	Chromioxyd	24,5	0,5	8	Silber	30,7	21,5
3	Zirkondioxyd	13,2	0,4	9	Arsensulfid	30,2	10,5
4	Ruthenioxyd	22,5	0,2	10	Antimonsulfid	24,8	7,0
5	Cerioxyd	34,5	0,2	11	Berlinerblau	24,5	20,5
6	Kuprioxyd	25,5	0,8	12	Selen	27,0	26,5

Der Unterschied zwischen positiven und negativen Kolloiden springt in die Augen. Alle positiven Kolloide werden sofort an der Eintauchsgrenze auf dem Papier ausgefällt, und zwar in Form eines dicken Gels, das nicht durch Abspülen mit Wasser zu entfernen ist. Alle negativen Sole, von denen eine abwechslungsreiche Zusammenstellung zweier Metalle, zweier Sulfide, einer Komplexverbindung und eines Nichtmetalls gewählt wurde, steigen dagegen mehr oder weniger hoch im Papier, ohne eine scharf begrenzte Ausfällungszone zu erzeugen.

Der am Schlusse des ersten Kapitels ausgesprochene Satz (siehe Seite 9) muß also dahin erweitert werden: Reine kolloide Lösungen

Fig. 5



Steighöhe positiver Kolloide

Steighöhe negativer Kolloide

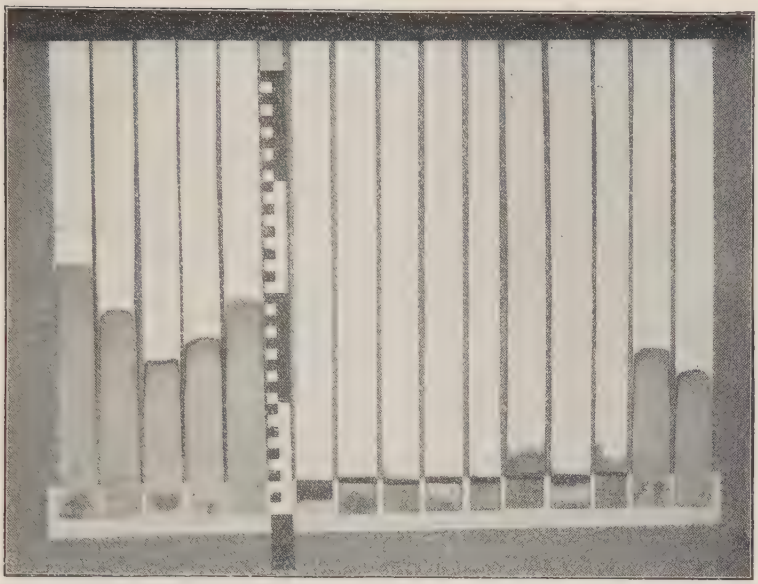
der verschiedensten Metalloxyde, die als Kolloide alle elektropositiven Charakter besitzen, können im Filtrierpapierstreifen bei der Kapillaranalyse nicht aufsteigen, sondern werden in der untersten Zone unmittelbar bei der Eintauchsgrenze gefällt. Elektronegative Kolloide werden nicht gefällt oder in anderer Weise erst nach dem Ansteigen auf den Streifen gefällt.

III. Die Fällung der elektropositiven Kolloide beim kapillaren Anstieg ist von der chemischen Natur des Kapillarmediums unabhängig.

1. Verschiedene Filtrierpapiersorten.

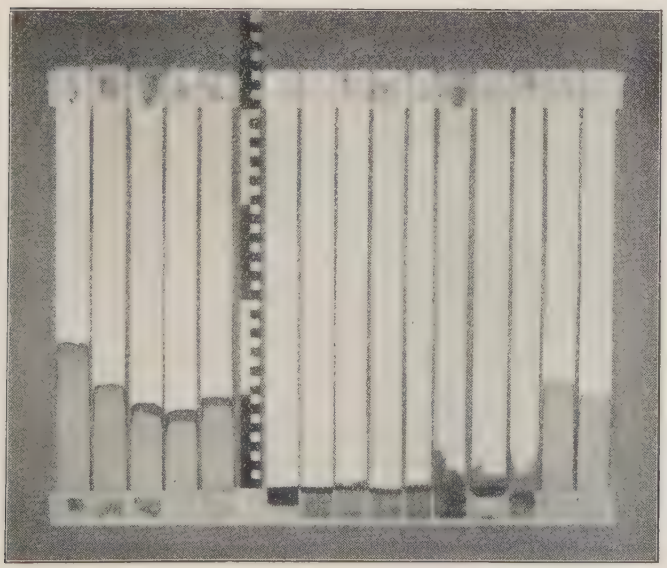
Für diese und die folgenden Versuchsreihen benutzte ich stets das leicht in größeren Mengen darzustellende Eisenoxydsol, dessen intensive Färbung die Beobachtung sehr erleichtert. Ich habe mich immer wieder durch gelegentliche Kontrollversuche überzeugt, daß die anderen elektropositiven Kolloide ein dem Eisenoxydsol durchaus paralleles Verhalten zeigen.

Fig. 6



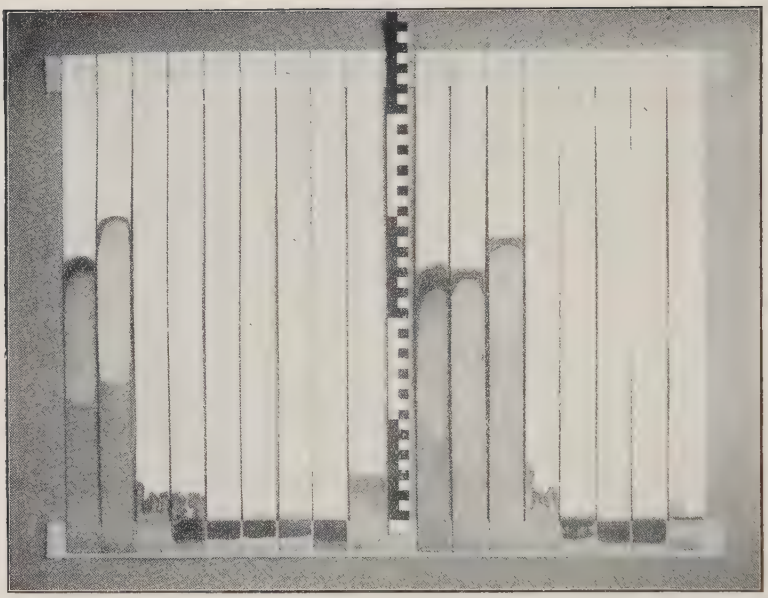
Steighöhe von Fe_2O_3-Sol nach Th. Graham in verschiedenen Papiersorten

Fig. 7



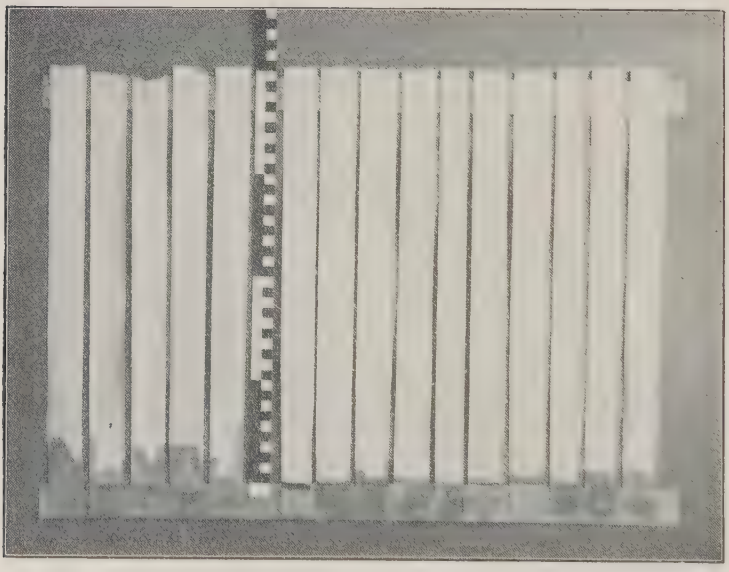
Steighöhe von Fe_2O_3-Sol nach W. Biltz in verschiedenen Papiersorten

Fig. 8



Dialyse einer $FeCl_3$- und einer $Fe(NO_3)_3$-Lösung in dickem Papier Nr. 571

Fig. 9



Steighöhe von Fe_2O_3-Sol in verschiedenen Papiersorten in geschlossenem Rohr

Zunächst war die Frage zu prüfen, ob die Verunreinigungen des Filtrierpapiers für die Fällung der elektropositiven Kolloide eine Rolle spielen. Zu diesem Zwecke wurde eine große Anzahl von Filtrierpapiersorten von verschiedenem Reinheitsgrade zum Kapillarisieren verwendet, darunter einige der bekanntlich sehr reinen schwedischen Papiersorten aus der Fabrik J. H. Munktell.

Aus der Tabelle 3 (Seite 22) und den Figuren 6 und 7 geht hervor, daß das Fällungsphänomen in den meisten dickeren Papieren eintritt. Eine Ausnahme bilden dagegen die extra dünnen Sorten 602 hart und 602 extra hart von Schleicher & Schüll und namentlich die schwedischen 0 B, 1 F, 0, 00 und 2 von J. H. Munktell.

Die Bedeutung der Dicke des Papiers bei meinen Versuchen läßt sich mit der dicksten Sorte Nr. 571 von Schleicher & Schüll sehr hübsch zeigen. Ich habe mit diesem Papier die kapillaranalytische Verfolgung der Dialyse von Ferrichlorid und von Ferrinitrat ganz analog den im Kapitel I beschriebenen Versuchen durchgeführt: Fig. 8 zeigt das Ergebnis. Schon nach achttägiger Dialyse erschienen das Eisenoxydsol aus Ferrichlorid (linke Hälfte des Bildes) und nach siebentägiger Dialyse das Eisenoxydsol aus Ferrinitrat (rechte Hälfte des Bildes) elektrolytfrei, d. h. es stieg im Papier Nr. 571 absolut nicht mehr auf. Dies ist aber nur die Folge der Dicke des Papiers gegenüber der Sorte Nr. 598, denn es zeigt sich aus den Streifen 9 und 17, beide aus Papier Nr. 598 am gleichen Tag und unter genau den gleichen Verhältnissen kapillarisiert wie der achte bezw. der sechzehnte Streifen, daß die Dialyse noch lange nicht beendet war.

Die Steighöhe ist aber auch nicht eine einfache Funktion der Dicke des Papiers. Schon im ersten Kapitel habe ich darauf hingewiesen, daß bei der Versuchsanordnung in freier Luft die Verdunstung eine sehr große Rolle spielt; die Verdunstung fällt natürlich um so mehr ins Gewicht, je dünner die Papiersorte ist. Um die Verdunstung auszuschließen, habe ich darum die Papierstreifen in weiten Glasröhren aufgehängt, die mit ihrem unteren Rand in die Lösung tauchten und oben durch einen Stopfen verschlossen waren. Der Stopfen trug neben einem gläsernen Haken zum Halten des Streifens eine gebogene Glasröhre, die durch ein mit Wasser gerade bis zur Biegung gefülltes U-Rohr nur mit Wasserdampf gesättigte Luft eintreten ließ. Das unter diesen Umständen erhaltene Bild (Fig. 9) zeigt nun eine ganz wesentliche Depression der Zonen, in den Papieren Nr. 602 h und 602 eh sind die Steighöhen nur noch gering, und auch die fünf schwedischen Papiere weisen bloß einen untergeordneten Anstieg der

gefärbten Zonen auf. Das starke Ansteigen in freier Luft hängt bei den dünnen Papiersorten zweifellos zusammen mit der Menge der Lösung, die durch den erst entstandenen Niederschlag durchgesaugt wird. Diese ist beim dünnen Papier im Vergleich zum Querschnitt der imbibierten Lösungssäule sehr viel größer als bei den dicken Sorten, denn die Verdunstungsfläche ist ja dieselbe. Es wird sich in einem späteren Abschnitt Gelegenheit finden, nochmals auf diese Verhältnisse zurückzukommen. Die Richtigkeit dieser Ueberlegungen wird durch einige Vergleichsversuche mit negativen Kolloiden bestätigt. Arsensulfidsol, Selensol und Berlinerblausol wurden gleichzeitig in freier Luft und in geschlossenen Röhren kapillarisiert, wobei die Steighöhe in beiden Fällen genau gleich war.

Tabelle 3

$^1/_{150}$ normal Fe_2O_3-Lösung während 24 Stunden

Papier-Sorte		In geschlossen. Rohre Sol	In freier Luft Sol	In freier Luft Wasser	
1	0 B	4,8	20,0	23,3	Munktell dünn
2	1 F	1,5	15,8	17,0	
3	0	3,8	11,1	11,8	
4	00	3,7	13,2	14,9	
5	2	1,0	16,5	19,5	
6	571	0	0	26,5	Schleicher & Schüll
7	598	0,2	0,2	19,5	
8	597	0,2	0,2	15,2	
9	604	0,2	0,2	18,0	
10	3 BF	0,2	0,2	11,0	
11	520	0,2	3,0	20,0	
12	591	0,5	0,5	19,0	
13	500	0,2	1,5	14,5	
14	602 h	2,0	11,4	12,1	dünn
15	602 eh	1,5	9,3	10,0	
	Figur	9	6	6	

Das Wasser stieg im geschlossenen Rohre immer bis zum Stopfen hinauf. Immerhin zeigen einige Papiersorten, vor allem die reinsten, bei der Fabrikation mit Säuren gewaschenen, keine scharf begrenzte Fällungszone an der Eintauchsgrenze. Auf den Einfluß der Behandlung des Papiers mit Säuren komme ich später zurück.

In den folgenden Tabellen, 4a und 4b, stelle ich den Zusammenhang zwischen dem Aschengehalt des Papiers und der Steighöhe dar. Die Papiersorten sind in Tabelle 4a geordnet nach dem Aschengehalt in Milligramm pro Gramm Papier, in Tabelle 4b nach dem Aschengehalt in Milligramm pro 100 qcm Papier.

Tabelle 4a

Nr.	Asche mg pro g	Steighöhe in Luft	Extrahiert mit
00	0,09	13,2	HCl + HFl
0B	1,2	20,0	HCl
602eh	1,7	9,3	
602h	1,9	11,4	
1F	1,9	15,8	
0	2,0	11,1	HCl
591s	2,1	10,0	HCl
500	3,5	1,5	
2	4,0	16,5	
591	4,6	0,5	
598	4,7	0,2	
597	4,9	0,2	
3BF	6,1	0,2	
604	6,5	0,2	
520	6,9	3,0	
571	8,8	0	

Tabelle 4b

Nr.	Asche mg pro 100 qcm	Steighöhe in Luft	Steighöhe in Rohr	Extrahiert mit
00	0,06	13,2	3,7	HCl + HFl
1F	1,0	15,8	1,5	
0	1,1	11,1	3,8	HCl
0B	1,2	20,0	4,8	HCl
602eh	1,3	9,3	1,5	
602h	1,5	11,4	2,0	
2	2,1	16,5	1,0	
591s	3,7	10,0	1,5	HCl
597	4,6	0,2	0,2	
500	4,8	1,5	0,2	
520	5,1	3,0	0,2	
604	5,3	0,2	0,2	
598	6,3	0,2	0,2	
3BF	8,1	0,2	0,2	
591	8,2	0,5	0,5	
571	15,1	0	0	

Natürlich ist infolge der wechselnden Dicke der Papiere die Reihenfolge in den beiden Tabellen nicht identisch. Im großen und ganzen ergibt sich ein Einfluß des Aschengehaltes in dem Sinn, daß aschereiche Papiere das Fällungsphänomen deutlicher zeigen, doch wäre es kaum richtig daraus den Schluß zu ziehen, der Aschengehalt allein sei für das Fällungsphänomen maßgebend. Denn erstens finden sich in der Tabelle 4a und sogar noch in der Tabelle 4b unregelmäßige Sprünge: Nr. 0B zeigte trotz höherem Aschengehalt in der Luft eine größere Steighöhe als Nr. 0, ebenso Nr. 2 eine größere Steighöhe als Nr. 602h. Zweitens ist die Reihenfolge der Steighöhen in freier Luft nicht parallel mit der im Rohr. Drittens ist zu berücksichtigen, daß meine aschenarmen Papiere zum größten Teil mit Säure extrahiert sind, was eine spezielle, später zu behandelnde

Wirkung hat. Viertens endlich sind alle aschenarmen Papiere auch besonders dünn, und das hat einen sehr deutlichen Einfluß auf die Steighöhe, wie die Tabelle 4c zeigt. Ein Beleg für die in den dünnsten Papieren stattfindende starke Verdunstung ist die geringe Steighöhe von reinem Wasser in freier Luft (Tabelle 4c).

Tabelle 4c

Papier-Nr.	Dicke mm	Fe_2O_3-Sol in Rohr cm	Fe_2O_3-Sol in Luft cm	Dest. H_2O in Luft cm
0 B	0,14	4,8	20,0	19,0
1 F	0,12	1,5	15,8	11,9
0	0,12	3,8	11,1	8,5
2	0,10	1,0	16,5	12,0
00	0,09	3,7	13,2	9,6
571	0,39	0	0	27,8
591 s	0,38	1,5	10,0	20,2
591	0,37	0,5	0,5	28,5
3 BF	0,27	0,2	0,2	13,8
598	0,26	0,2	0,2	25,7
500	0,21	0,2	1,5	18,8
597	0,20	0,2	0,2	17,5
520	0,19	0,2	3,0	19,8
604	0,18	0,2	0,2	19,5
602 eh	0,15	1,5	9,3	10,5
602 h	0,13	2,0	11,4	13,8

Bei allen diesen Tabellen und Zahlen muß noch betont werden, daß eine und dieselbe Papiersorte in bezug auf den Aschengehalt und die Steighöhe Schwankungen unterworfen ist, die in der Fabrikation begründet sind. Dies ist ein Uebelstand, der bei allen kapillaranalytischen Arbeiten auftritt und der von sämtlichen in diesem Gebiet arbeitenden Autoren hervorgehoben wird. Aber das Gesamtbild wird sich dadurch nicht wesentlich ändern, und andererseits geben vielleicht meine Beobachtungen ein Mittel, um durch einfache Kapillarversuche mit einem fertig dialysierten Eisenoxydsol die gleichmäßige Beschaffenheit einer Papiersorte zu kontrollieren.

Ich habe übrigens auch Papiere anderer Provenienz untersucht und kann z. B. die Nummern 334 und 335 der Fabrik von Max Dreverhoff in Dresden ebenfalls für die Versuche mit positiven Kolloiden empfehlen.

2. Versuche mit Kapillarmedien von verschiedener chemischer Natur.

Um festzustellen, ob die kapillaranalytische Ausfällung nur im Filtrierpapierstreifen erfolgt und also von der chemischen Natur des Papiers abhängig ist, wurden die Versuche auf andere Stoffe als Kapillarmedien ausgedehnt. Dabei war es wichtig, möglichst indifferente Stoffe zu wählen, um störende chemische Nebenwirkungen zu vermeiden. Am geeignetsten zeigte sich geglühter reiner Quarzsand, der mittels zweier Siebe von 0,5 und 1 mm Maschenweite in gleichmäßiger Korngröße erhalten wurde. Das Pulver wurde in ausgedämpfte Jenenserglasröhren, von etwa 6—8 mm Durchmesser, die unten verengt und mit einer Glasperle lose verschlossen waren, eingefüllt, wodurch also eine Säule aus reinem Quarzsand gebildet wurde. Beim Eintauchen der Röhren in verschiedene Versuchslösungen wurden folgende Steighöhen beobachtet.

Tabelle 5

Hydrosol	Steighöhe cm	
	Sol	Wasser
Eisenoxyd	0	32
Chromoxyd	1	37
Antimonsulfid	11	38
Arsensulfid	23,5	36,5
Berlinerblau	29	36

Der Gegensatz zwischen positiven und negativen Kolloiden tritt wieder deutlich hervor. Wiederholte Versuche mit Quarzsand von verschiedener Korngröße gaben mit Eisenoxydsol immer dasselbe Resultat, eine Ausfällung tritt augenblicklich und unmittelbar über der Eintauchsgrenze ein.

Die Anordnung mit Pulvern in Röhren kann selbstverständlich in mannigfacher Weise variiert werden; ich habe viele derartige Versuche angestellt und immer die Fällung des Eisenoxydsols an der Eintauchsgrenze beobachtet. Auch pulverförmige Substanzen, wie Schwefel- oder Schellackkörnchen, zeigen trotz schwieriger Benetzung das Fällungsphänomen sehr deutlich.

3. Versuche mit Kapillaren aus Jenenserglas.

Die im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuche gaben mir die Ueberzeugung, daß die Fällung des Eisenoxydsols in jedem Kapillarmedium erfolgen müsse. Um die Fällung direkt sehen zu

können, lag es nahe, Glaskapillaren zu benützen, und nach einigen ermutigenden Vorversuchen wurde folgender Apparat zusammengestellt. Ein an einem Kathetometerstativ wagerecht befestigtes Mikroskop erlaubte eine senkrecht in passender Entfernung aufgehängte Glaskapillare auf ihrer ganzen Länge zu beobachten. Wenn Mikroskop und Kapillare richtig eingestellt waren, wurde mit Hilfe einer Schraube eine Küvette mit Eisenoxydsol dem unteren Ende der Kapillare genähert, bis Berührung erfolgte und die Lösung in die Kapillare hineinschoß. In diesem Augenblick wurde der aus der Lösung herausragende Teil der Kapillare sorgfältig beobachtet und im Verlauf des sich allmählich verlangsamenden Anstiegs die ganze Flüssigkeitssäule mit dem Mikroskop bestrichen. Zur Ablesung der Steighöhen diente ein auf Glas geteilter durchsichtiger, mit der Kapillare verbundener Maßstab.

Da das Phänomen der Fällung, wie sich bald herausstellte, in enger Beziehung zur Weite der Kapillaren steht, so wurde jede Kapillare zuerst mit destilliertem Wasser durch Bestimmung der Steighöhe geeicht, dann sorgfältig getrocknet und nun erst für den Versuch verwendet. Daß alle Versuche mit Kapillaren aus Jenenser Glas gemacht wurden, bedarf keiner näheren Begründung.

In genügend engen Kapillaren sieht man nun im Moment des Hineinschießens des Eisenoxydsols Flocken des Gels ausfallen. Es ist ganz von Zufälligkeiten abhängig, ob diese Flocken mehr oder weniger hoch steigen: sie werden vom Flüssigkeitsstrom mit emporgerissen, aber wenn die Flocken groß und die Kapillaren eng sind, so macht sich die Reibung geltend, und schließlich wird das Kapillarrohr ganz verstopft, und das Wasser kann auch nicht mehr ansteigen. So bietet sich nach einiger Zeit das eigentümliche Bild, daß das reine farblose Wasser in der Kapillare eine viel geringere Höhe erreicht, als ihm nach den Kapillargesetzen zukommt, und daß die klare Wassersäule bis zu einer gewissen Höhe erfüllt ist mit den braunroten Eisenoxydgelflocken. Die Lage der Flocken ändert sich beim Stehen, die Flocken sinken langsam herunter, etwa um 1 cm in 24 Stunden. Immer aber sieht man nur reines farbloses Wasser neben den ausgeschiedenen Flocken; nie steigt das unzersetzte Sol mit der charakteristischen braunroten Farbe seiner Lösung in die Kapillare, vorausgesetzt, daß der Durchmesser derselben unter 0,15 mm liegt. Es ist natürlich nicht ganz leicht, genaue Angaben für den „kritischen Durchmesser“ zu bekommen, doch habe ich bei vielen Versuchen gefunden, daß Eisenoxydsol in Kapillaren von 0,16 mm noch unzer-

setzt ansteigt, in solchen von 0,14 mm Durchmesser aber sofort gefällt wird.

In der Tabelle 6 sind die Resultate der besten Beobachtungen mit genau geeichten Kapillaren zusammengestellt.

Tabelle 6

Nr.	Maximale Steighöhe von dest. Wasser bei 18° C cm	Berechneter Durchmesser der Kapillare mm	Steighöhe in cm			
			Nr.	nach Minuten	Wasser	Gel
1	20	0,152	1	35	19,0	16,5
2	29	0,105	2	30	18,5	14,5
3	34	0,089	3	45	18,0	11,0
4	51	0,060	4	60	21,0	9,5
5	61	0,050	5	60	12,5	7,0

Aus der Tabelle 6 geht hervor, daß die Gelflocken desto höher mitgerissen werden, je weiter die Kapillare ist.

Die viel geringeren scheinbaren Steighöhen der beim Aufstieg veränderten Eisenoxydsole sind selbstverständlich nicht auf Rechnung der Kapillaritätskonstante des Eisenoxydsols zu setzen; das geht aus der Beobachtung des Vorganges ohne weiteres hervor. Trotzdem habe ich, um jedem Einwand in dieser Richtung zu begegnen, einige Versuche über die Kapillaritätskonstante von Eisenoxydsol angestellt.

Benützt wurde die Steighöhenmethode. Eine frisch ausgezogene Kapillare aus Jenenserglas von 1—0,5 mm Durchmesser (d. h. also genügend vom „kritischen Durchmesser“ entfernt) wurde senkrecht an einem Glasmaßstab aufgehängt, so daß das untere Ende in eine 0,1 normale Eisenoxydlösung tauchte. Die Eintauchsgrenze wurde nach G. Quincke's Anordnung mit Hilfe einer angeschmolzenen Glasspitze konstant erhalten. Nach Ablesung der Steighöhe wurde die Kapillare genau am oberen Ende der Flüssigkeitssäule abgeschnitten, und der Durchmesser mit dem Mikrometer direkt unter dem Mikroskop gemessen. Das spezifische Gewicht s der Versuchslösung wurde mit dem Pyknometer zu 1,0010 bei 15° C, bezogen auf Wasser von 4° C, bestimmt. Die Kapillaritätskonstante α ergibt sich dann aus der Formel $\alpha = \frac{r.s.h}{2}$, wo r und h resp. Radius der Kapillare und Steighöhe bedeuten. Die gefundenen Werte für α (Tabelle 7) schwanken zwischen 7,21 und 7,49 bei einer Versuchstemperatur von 18,8—21°, während die Größe α für reines Wasser bei 20° den Wert 7,57 hat. Die Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

Tabelle 7

Versuch	Steighöhe mm	Temperatur Grad C	Durchmesser mm	α
1	57,9	20,60	0,50	7,28
2	57,5	20,80	0,50	7,23
3	57,1	21,00	0,52	7,49
4	63,0	20,65	0,47	7,46
5	62,2	20,70	0,48	7,48
6	62,0	20,70	0,41	7,45
7	51,2	18,80	0,57	7,32
8	53,1	18,80	0,54	7,21

Die Kapillaritätskonstante der kolloiden Eisenoxydlösung ist also nicht wesentlich verschieden von der des Wassers. Das Resultat ist durchaus nicht überraschend, denn es ist eine bekannte Tatsache, daß bei den Suspensionskolloiden die physikalischen Eigenschaften des Dispersionsmittels ohne wesentliche Aenderung erhalten bleiben[1]) (vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie, S. 310).

Daß das in Glaskapillaren beobachtete Phänomen mit der im Papierstreifen erfolgenden Fällung identisch ist, ergab sich aus der Ausdehnung der Versuche auf andere Kolloide. Dabei zeigte sich, daß Chromoxyd, Zirkonoxyd, Thoriumoxyd und andere elektropositive Kolloide genau wie Eisenoxyd sofort ausgeflockt wurden, während die elektronegativen Kolloide Berlinerblau und Silbersol unzersetzt hinaufstiegen, auch bei Anwendung der feinsten Kapillaren.

Auf Grund der Versuche über den „kritischen Durchmesser" findet sich nun auch eine einleuchtende Erklärung über die in gewissen Stadien der Dialyse von Ferrisalzlösungen beobachteten dendritischen Zeichnungen auf den Papierstreifen. Sicherlich sind die Kapillarräume im Papier nicht gleichmäßig verteilt; es handelt sich ja nicht um die Kapillaren der Baumwollfaser, sondern um die kapillaren Zwischenräume zwischen den Fasern. Durch weite Kapillaren steigt das Eisenoxydsol auf, sowie es sich aber in die engeren Kapillaren verteilt, wird es prompt gefällt; die unregelmäßigen Grenzen der Zone geben also eine Linie der Verteilung gleichenger Kapillaren im Papier.

Das Ergebnis der Versuche des Kapitels III läßt sich in den Satz zusammenfassen: Die Fällung elektropositiver Kolloide beim kapillaren Anstieg ist nicht an die Anwendung von Papier geknüpft, sondern

[1]) G. Malfitano u. L. Michel, Compt. rend. **143**, 1141 (1907).

von der chemischen Natur des Kapillarmediums unabhängig. Dagegen ist die Fällung abhängig von der Weite der Kapillaren; der „kritische Durchmesser", den die Kapillare höchstens besitzen darf, liegt zwischen 0,16 und 0,14 mm. Bei weiteren Kapillaren findet keine Fällung, bei engeren Kapillaren stets Fällung statt.

IV. Die Fällung der elektropositiven Kolloide im Kapillarmedium ist eine Folge der Bewegung der Lösung.

1. Trockenes und nasses Papier.

Zwei kurze (etwa 7 cm lange) Filtrierpapierstreifen, der eine trocken, der andere naß, werden gleichzeitig in verschiedene gefärbte kolloide Lösungen bis 2 cm tief hineingehängt und so lange darin gelassen, bis der ursprünglich trockene Streifen bis oben benetzt ist (1 bis 2 Minuten). Dabei fällt sofort der Unterschied auf, welcher einerseits zwischen den positiven und den negativen Kolloiden und andererseits zwischen nassem und trockenem Papier besteht. Auf dem trockenen Streifen fallen die positiven Kolloide augenblicklich aus wie gewöhnlich, und die Fällung kann nicht durch Wasser abgewaschen werden; an dem nassen Streifen ist nur die Eintauchszone gefärbt, aber beim Abspülen mit Wasser verschwindet die Farbe fast vollständig. Die negativen Kolloide dagegen steigen in dem trockenen Streifen alle mehr oder weniger hoch, ohne Fällung an der Eintauchsgrenze, aber in dem nassen Streifen steigen sie ebensowenig wie die positiven. Die angefärbte Eintauchszone wird beim Abspülen fast farblos. Nur da, wo kapillarer Anstieg stattfindet, also in den trockenen Streifen, kommt der Unterschied zwischen positiven und negativen Kolloiden zur Geltung. In den nassen Streifen wird der eingetauchte Teil durch Adsorption gefärbt, analog dem Vorgang beim Färben.

Durch Veraschung der beiden in Eisenoxydlösung getauchten Papierstreifen und Fällung des Eisenoxydhydrats aus den salzsauren Auszügen wurden die an dem trockenen und an dem nassen Papier abgeschiedenen Mengen von Ferrioxyd quantitativ bestimmt. Der geringe Eisengehalt des Papiers wurde abgezogen (0,02 mg Fe_2O_3 pro Quadratzentimeter). Durch Vergleichen der so gefundenen Zahlen (Tabelle 8) können die beiden in ihrem Wesen ganz verschiedenen Vorgänge, die Fällung beim kapillaren Anstieg und die Adsorption beim Eintauchen

des Fasermateriales in das Eisenoxydsol noch deutlicher einander gegenüber gestellt werden.

Tabelle 8

Papier Nr.	Eintauchsfläche qcm	mg Fe_2O_3 in der Eintauchszone					
		trocken	naß	Korrektion	gefällt	adsorbiert	Verhältnis
598	9	1,4	0,4	0,2	1,2	0,2	6 : 1
598	5	1,0	0,2	0,1	0,9	0,1	9 : 1
598	50	5,8	1,8	1,0	4,8	0,8	6 : 1
571	50	12,2	2,2	0,7	11,5	1,5	8 : 1

Durch die kapillaranalytische Fällung wird also eine viel größere Menge von Ferrioxyd niedergeschlagen, als durch die bloße Adsorption, die natürlich am eingetauchten Teil des nassen Streifens genau so gut erfolgt, wie am eingetauchten Teil des trockenen. Der bloße Anblick der beiden Streifen gibt übrigens ein ganz ausgezeichnetes Bild der Verschiedenheit; aber eine Photographie kann nur in ganz unvollkommener Weise wiedergeben, was ein einfacher, nur einige Minuten in Anspruch nehmender Versuch jedem zu zeigen vermag.

Auch mit Farbstoffen ist die Verschiedenheit der Streifen sehr auffallend; besonders gut eignet sich eine verdünnte (höchstens 1 ‰) Nachtblaulösung zu dem Versuch. Spritzt man die beiden gleichzeitig eingetauchten Streifen ab, so wird der ursprünglich nasse Streifen fast völlig farblos, der ursprünglich trockene bewahrt über der Eintauchsgrenze seinen dicken, dunkelblauen Niederschlag, dessen Menge am besten beim Durchsehen gegen das Licht beurteilt werden kann.

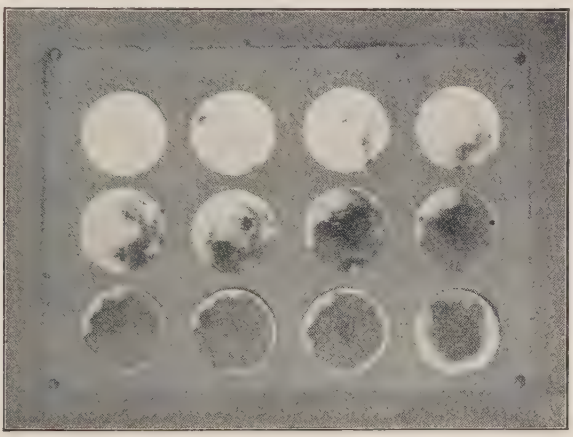
2. Filtration einer Eisenoxydlösung durch Papier.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß positive Kolloidlösungen sich nicht gut filtrieren lassen und im günstigsten Falle, wenn sie nicht im Verlauf der Filtration ausflocken, das Filter stark anfärben. Daß man bei der Filtration sogar die Lösung quantitativ ausfällen und das Eisenoxydgel völlig auf dem Filter zurückhalten kann, ist nach den oben geschilderten Beobachtungen leicht verständlich.

15 runde Filter (7 cm Diam.) aus Papier 598 wurden in eine Nutsche dicht angelegt. Nun wurden 100 ccm 0,01 normales Eisenoxydsol vorsichtig auf die oberste Scheibe getröpfelt und mittels der Luftpumpe durchgesaugt. Das Filtrat war ganz farblos. Bei näherer Untersuchung der Filter zeigten sich die acht obersten Scheiben durch

ausgefälltes Gel gefärbt, die drei nächsten waren am Rand gebräunt, und erst die zwölfte Scheibe war ganz farblos. Die Figur 10 zeigt die zwölf Filterscheiben in der Reihenfolge, wie sie in der Nutsche lagen, beginnend in der oberen Ecke links. Die Gesamtdicke der Filtersäule betrug 3,8 mm. Mit nassen Filtern wurde dasselbe Resultat erhalten, nur war der Niederschlag gleichmäßiger verteilt. Bei einem analog ausgeführten Versuche mit dem dünnen schwedischen Papier Nr. 00 waren 110 Filter mit einer Gesamtdicke von 11 mm erforderlich, um alles Gel aufzunehmen. Das ist in voller Uebereinstimmung mit der schon oben dargelegten größeren Steighöhe in säuregewaschenen Papieren. Daß eine gewisse Dicke der Papierschicht zur Ausfällung nötig ist, geht daraus hervor, daß eine kolloide Eisenoxydlösung durch ein einfaches Filter aus Papier 598 filtrierbar ist. Eine 0,01 normale Eisenoxydlösung, d. h. dieselbe Konzentration, wie sie in der Nutsche angewandt wurde, filtriert durch ein gut angelegtes glattes Filter ganz unzersetzt hindurch. Sind Luftblasen vorhanden, so verursachen dieselben leicht Ausflockung, und das Filtrat wird allmählich farblos oder trüb. Ein Faltenfilter läßt Sol flott und ganz klar durchgehen, das Papier wird nur wenig angefärbt.

Fig. 10



Filtration eines Fe_2O_3-Sols in der Nutsche

Die Arbeiten von H. Bechhold[1]) über Ultrafiltration bestätigen ja auch, daß positive Kolloide durch dünne Membranen von nicht allzu geringer Porengröße filtrierbar sind.

[1]) H. Bechhold, Zeitschr. f. physik. Chem. **60**, 257 (1907); **64**, 328 (1908); vgl. auch Koll.-Zeitschr. **2**, 3 u. 33 (1907).

Ich möchte hauptsächlich noch auf folgende Gegenüberstellung aufmerksam machen: Im ersten Abschnitt des Kapitels ist gezeigt worden, daß nur im trockenen Papierstreifen das Fällungsphänomen eintritt, während im nassen Streifen, wo keine Bewegung der Flüssigkeit in den Kapillarräumen erfolgt, auch keine Fällung beobachtet wird. Bei den Filtrationsversuchen erfolgt die Bewegung der Flüssigkeit nicht durch Kapillarität, sondern durch die Druckdifferenz oberhalb und unterhalb des Filters. Darum ist es hier vollkommen gleichgültig, ob das Kapillarmedium-Papier vorher naß oder trocken ist, die Fällung kommt zustande auf Grund der von außen aufgezwungenen Bewegung der filtrierenden Lösung.

3. Kapillarmedien in Ruhe und in Bewegung.

Anstatt die Lösung mit Hilfe der Saugkraft oder mit Hilfe eines äußeren Druckes durch das Kapillarmedium hindurch zu treiben, habe ich durch geeignete Anordnung das faserige oder pulverige Kapillarmedium in der Lösung herumbewegt.

a) Ein Stück Papier Nr. 598 (18 qcm) wurde verrieben und mit 100 ccm 0,01 normalem Eisenoxydsol in der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach 30 Minuten war die Lösung vollständig ausgeflockt.

b) Von schwedischem Papier 00 wurde eine gleiche Gewichtsmenge, wie im Versuche a (0,25 g), verrieben und mit ebensoviel Eisenoxydsol geschüttelt. Es trat auch hier vollständige Ausflockung ein.

Dieser wichtige Versuch beweist, daß die Verunreinigungen des Papiers für die Fällung des Eisenoxydsols keine Rolle spielen können. Denn das schwedische Papier Nr. 00 ist von allen untersuchten Sorten das aschenärmste und zeigte im Steigversuche in freier Luft eine Steighöhe des Eisenoxyds von 13,2 cm.

c) Reines Eisenoxydsol, 0,01 normal, blieb in der Schüttelmaschine ganz unzersetzt. Das Schütteln an sich bewirkte keine Veränderung, aber die rasche Bewegung des Kapillarmediums wirkte ausfällend.

d) 0,25 g verriebenes schwedisches Papier 00 wurde mit 100 ccm Eisenoxydsol (0,01 normal) angeschüttelt und in Ruhe gelassen. Nach 24 Stunden war die Lösung noch ganz klar und blieb auch nachher unverändert.

e) Ein gleiches Gewicht Papier Nr. 598 wurde in derselben Weise behandelt. Nach 24 Stunden war die Lösung trüb geworden und flockte später aus. Das Ausfallen des Eisenoxydgels ist in diesem Falle wahrscheinlich auf Rechnung der Verunreinigungen zu setzen; es tritt übrigens nur langsam ein.

f) Papier Nr. 602 eh und Nr. 0B bewirkten bei analogen Versuchen auch keine Fällung. Diese beiden Sorten sind aschenärmer als Nr. 598, aber aschenreicher als Nr. 00. Die Verunreinigungen des Papiers haben wohl im Versuch e zur allmählichen Fällung geführt, aber in den Versuchen d und f nicht mehr. Im Versuch b hat das aschenfreie Papier 00 durch die Bewegung fällend gewirkt.

g) Quarzsand, in Wasser aufgeschlämmt und mit Eisenoxydsol in Ruhe gelassen, bewirkte keine Ausflockung.

h) Ein gleiches Gewicht Quarzsand, wie im Versuche g, mit Eisenoxydsol in der Maschine geschüttelt, verursachte in 1/4 Stunde vollständige Ausflockung der Lösung.

Das Endergebnis der im vierten Kapitel beschriebenen Versuche lautet also: Die Fällung elektropositiver Kolloide beim kapillaren Anstieg ist eine Folge der Bewegung der Lösungen in den Kapillaren. Die gleichen Kapillarmedien, in denselben quantitativen Verhältnissen zur Menge der Kolloidlösung, wirken fällend, wenn genügend rasche Bewegung der Lösung in den Kapillaren oder der Kapillaren in der Lösung veranlaßt wird, und wirken nicht fällend, wenn sie in Ruhe mit der Lösung in Berührung bleiben.

V. Die Fällung der elektropositiven Kolloide beim kapillaren Anstieg wird bedingt durch die Strömungsströme.

1. Theoretisches.

Unter den verschiedenen Möglichkeiten der Ausflockung der Kolloide spielen die elektrischen Koagulationen eine besonders wichtige Rolle. Aus der großen Mannigfaltigkeit der unter diesem Sammelnamen zu vereinigenden Erscheinungen möchte ich hier einen Spezialfall herausgreifen, der den Vorteil der Einfachheit und Durchsichtigkeit besitzt, nämlich die Ausflockung der Kolloidteilchen durch Entziehung oder Neutralisation ihrer elektrischen Ladung; denn auf Grund einer so einfachen Anschauung läßt sich der kapillare Fällungsvorgang interpretieren[1]).

Beim Zuführen negativer Elektrizität zu einem positiv geladenen Kolloid, sei es durch Zusatz eines negativen Kolloids oder durch

[1]) Eine umfassende Darlegung der verschiedenen Möglichkeiten der elektrischen Koagulation findet sich bei Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (Dresden 1909) 467 ff.

das Anion eines zugesetzten Elektrolyten[1] [2] [3] [4] [5] oder durch Anlegen einer elektromotorischen Kraft bei der Kataphorese[6] [7] [8] [9], tritt die Entladung der ultramikroskopischen Teilchen und damit die Ausflockung ein[10].

Nun hat schon G. Quincke in seinen Arbeiten über die Kapillarbewegung[11] gezeigt, daß, genau so wie bei der Elektroendosmose, eine Verschiebung der Flüssigkeit in der Kapillare durch einen erzeugten Potentialunterschied verursacht wird, umgekehrt beim Durchfließen einer Flüssigkeit durch eine Kapillare eine entsprechende elektromotorische Kraft erzeugt wird. H. Helmholtz[12] berechnete für diese Strömungsströme die elektromotorische Kraft E nach der Formel:

$$E = \frac{P \cdot \varepsilon \cdot D}{4\pi \cdot \eta \cdot \lambda}$$

wo P den Druck, D die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit, ε das Potential zwischen der Wand des Kapillarmediums und der Flüssigkeit, η die innere Reibung und endlich λ die spez. Leitfähigkeit der Flüssigkeit bedeutet. Dasselbe Gesetz gilt auch für ein Bündel von Kapillaren oder für ein poröses Diaphragma. Viel später hat J. Perrin[13] [14] eine ausführliche Untersuchung dieser Vorgänge unternommen und dabei den Einfluß des chemischen Charakters der Flüssigkeit und des Diaphragmas auf den Sinn des entstehenden elektrischen Stromes bestimmt. Er findet hier für die elektromo-

---

[1] W. Biltz, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **37**, 1098 (1904).

[2] J. Billiter, Zeitschr. f. physik. Chem. **45**, 307 (1903); **51**, 167 (1905).

[3] W. B. Hardy, Zeitschr. f. physik. Chem. **37**, 385 (1900).

[4] H. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chem. **44**, 129, 143 (1903).

[5] J. M. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **36**, 387 (1903).

[6] S. E. Linder und H. Picton, Journ. of the Chem. Soc. **71**, 568 (1897); **87**, 1911 (1905).

[7] W. R. Whitney und J. C. Blake, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1339 (1904).

[8] W. Burton, Philosophical Magazine [6] **2**, 425 (1904).

[9] A. Lottermoser, Journ. f. prakt. Chem. **72**, 39 (1905); **73**, 374 (1906).

[10] Vgl. weiter H. Freundlich, Kapillarchemie S. 343 – 364, und A. Müller, Chemie der Kolloide S. 46 – 51.

[11] G. Quincke, Poggendorff's Annalen **113**, 513 (1861).

[12] H. Helmholtz, Wiedemann's Annalen **7**, 337 (1879).

[13] J. Perrin, Journ. de Chimie physique **2**, 601 (1904); **3**, 508 (1905); **4**, 368 (1906).

[14] Vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie S. 222—241.

torische Kraft der Filtration das Gesetz von H. Helmholtz bestätigt.

Die meisten Substanzen laden sich als Diaphragmen im Wasser negativ, z. B. Glas, Sand, Schwefel, Ton, Zellulose.

Durch Anwendung dieser Gesetze auf den Vorgang bei der Kapillaranalyse von Kolloiden ist eine einfache Erklärung des Ausfällungsphänomens beim kapillaren Anstieg möglich. Bei der Kapillarbewegung des Eisenoxydsols in Glas- oder Papierkapillaren erhält die Wandung des Kapillarmediums eine negative Ladung gegen das Wasser der Lösung, während andererseits die kolloid gelösten Teilchen gegen das Wasser als Dispersionsmittel positiv geladen sind. Beim kapillaren Aufsteigen des Eisenoxydsols muß also eine Entladung der Teilchen erfolgen, die zur Ausflockung führen kann, wenn die erzeugte elektromotorische Kraft groß genug ist, um die positive Ladung der Teilchen zu überwinden.

Aus der Formel $E = \frac{P \cdot \varepsilon \cdot D}{4\pi \cdot \eta \cdot \lambda}$ ist ersichtlich, daß die elektromotorische Kraft bei Kapillarbewegung vor allem von dem hydrostatischen Druck P der Flüssigkeit abhängig ist. Für Wasser und eine senkrechte Kapillare ist P einfach gleich der kapillaren Steighöhe, die ihrerseits aber dem Durchmesser der Kapillare umgekehrt proportional ist. So ist es einleuchtend, daß das Fällungsphänomen nur in Kapillaren von einem bestimmten Minimaldurchmesser eintreten kann; oberhalb des „kritischen Durchmessers“ von 0,15 mm ist P zu klein, um den kritischen Wert von E und damit die vollständige Entladung der Kolloidteilchen zu erreichen. Da die Ladung der Glaswand gegenüber Wasser immer negativ ausfällt, so werden nur positive Kolloide niedergeschlagen, negative können ungehindert durchpassieren.

2. Bestimmung der Viskosität von Eisenoxydsolen.

In der Helmholtz-Perrin'schen Formel kommen als bestimmend für die elektromotorische Kraft der Filtration eine Reihe von physikalischen Konstanten der in den Kapillaren aufsteigenden Lösung in Betracht. Im allgemeinen sind die physikalischen Eigenschaften der Suspensionskolloide nicht sehr verschieden von denjenigen des Dispersionsmittels. Doch hielt ich es für nötig, wenigstens eine der Größen durch eigne Messungen kennen zu lernen, und ich erwartete gerade in der Zähigkeit des Eisenoxydsols einen erheblichen Unterschied gegenüber reinem Wasser zu finden. Zu diesem Zwecke habe ich eine grosse Anzahl Messungen der Viskosität meiner Eisenhydroxyd-

sole mit verschiedenen Konzentrationen und bei wechselnden Temperaturen ausgeführt. Ich benutzte die bekannte Durchflußmethode, wobei die Ausflußzeit eines bestimmten Volumens der Flüssigkeit (z_l) mit der Ausflußzeit desselben Volumens Wasser (z_w) bei derselben Versuchstemperatur verglichen wird. Durch Einsetzen des Apparates, eine ca. 100 ccm fassende Pipette mit unten angesetztem Kapillarrohr, in einen großen mit Wasser gefüllten gläsernen Thermostaten, der mit einem mechanischen Propellerrührer versehen war, konnte die Temperatur während jedes Versuches konstant erhalten werden. Mit Hilfe eines Chronometers bestimmte ich den Zeitunterschied zwischen dem Passieren des Flüssigkeitsmeniskus am oberen und am unteren Teilstriche der Pipette. Das spez. Gewicht der Versuchslösungen wurde bei verschiedenen Temperaturen mit der Westphal'schen Wage möglichst genau bestimmt und auf Wasser von 4° C bezogen. Durch Interpolation wurden die in der Tabelle 9 enthaltenen Werte für jeden ganzen Grad innerhalb der Versuchstemperaturen ermittelt.

Tabelle 9

	Konzentration des Eisenoxydsols Milligramm Fe_2O_3 pro Liter		
Temperatur Grad C	3800	2666	1333
	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht	Spez. Gewicht
15	1,0021	1,0010	1,0000
16	1,0019	1,0009	0,9998
17	1,0017	1,0007	0,9995
18	1,0015	1,0005	0,9993
19	1,0013	1,0003	0,9991
20	1,0011	1,0001	0,9989
21	1,0009	0,9999	0,9987
22	1,0007	0,9996	0,9984
23	1,0005	0,9994	0,9982
24	1,0003	0,9992	0,9980

Aus den in der oben beschriebenen Weise gemessenen Ausflußzeiten, die bei Temperaturen zwischen 15 und 24° mit Intervallen von ca. 1° beobachtet wurden, konstruierte ich eine Kurve, welche der entsprechenden Wasserkurve beinahe parallel lief. Durch Interpolation erhielt ich auch hier die Werte für die Temperaturreihe der ganzen Grade und setzte die Zahlen in der Formel für Viskosität: $\frac{\eta_l}{\eta_w} = \frac{s_l \cdot z_l}{s_w \cdot z_w}$, ein.

In der Tabelle 10 sind die Mittelwerte aus zehn Bestimmungen für das Verhältnis $\frac{\eta_l}{\eta_w}$, das zwischen sehr kleinen Grenzen schwankte, vereinigt und daraus das η_l durch Multiplikation mit dem absoluten Wert für Wasser bei 15, 20 und 24° in absoluten Einheiten ausgedrückt.

Tabelle 10

		Konzentration Milligramm Fe_2O_3 im Liter			
		3800	2666	1333	Wasser
η_l/η_w		1,0608	1,0386	1,0189	η_w in C. G. S.
η_l	15°	0,01242	0,01215	0,01193	0,01170
in C. G. S.	20°	0,01082	0,01059	0,01040	0,01020
Einheiten	24°	0,00976	0,00956	0,00938	0,00920

Die untersuchte Lösung war frisch bereitet, aus einer Ferrinitratlösung, und durch andauernde Dialyse gereinigt, bis eine Probe beim Kapillarisieren das Ausfällungsphänomen ohne den geringsten Anstieg zeigte. Die fertige Lösung war im durchscheinenden wie im auffallenden Lichte vollständig klar. Eine andere Eisenoxydlösung erschien dagegen im durchfallenden Lichte stark opalisierend und gab für die Viskosität etwas abweichende Werte, wie Tabelle 11 zeigt.

Tabelle 11

	Konzentration Milligramm Fe_2O_3 im Liter		
Aus neun Bestimmungen	3050	2666	1333
Mittel η_l/η_w	1,0303	1,0209	1,0100

Die Viskosität des Eisenoxydsols ist also von dem Zustand des Kolloids, von kleinen Variationen in der Herstellungsmethode, vom Alter der Lösung und ähnlichen Umständen etwas abhängig. Eine opalisierende Lösung ist unbeständiger als eine ganz klare. Wenn die kolloid gelösten Teilchen näher dem Ausflocken sind, ist es aber auch zu erwarten, daß die Viskosität der Flüssigkeit sinkt und sich immer mehr der Viskosität des reinen Dispersionsmittels nähert.

Vor Abschluss dieser Messungen wurde ich auf eine Arbeit von H. W. Woudstra[1]) „Ueber die innere Reibung von kolloidem Eisenoxyd" aufmerksam. Soweit die Zahlen vergleichbar sind, scheint die Viskosität von seiner aus Eisenchlorid erhaltenen Lösung noch niedriger zu sein. Auch er konstatiert eine Abnahme der Viskosität mit der Verdünnung, obgleich eine regelmäßige Abhängigkeit aus seinen wenigen Zahlen nicht klar ersichtlich ist. Noch weniger ist ein Vergleich meiner Messungen mit denen von A. du Pré Denning[2]) möglich. Der Gehalt seiner fertig gekauften Versuchslösung (als Ferrum oxydatum dialysatum liquidum von Merck bezogen) war ursprünglich ca. 5 Proz. Fe_2O_3, und ihre Viskosität wurde zu 0,01427 (η in C. G. S.) gefunden. Er hat dann die Lösung weiter dialysiert, aber den Gehalt nicht mehr neu bestimmt. Die starke, aber unregelmäßige Zunahme der Viskosität seiner Lösung nach wiederholtem Dialysieren, Erhitzen und besonders nach längerem Aufheben deutet auf eine fortschreitende Hydrolyse der anfänglich nicht vollständig kolloiden Lösung.

Eine genaue Bestimmung der Viskosität des bei meinen Versuchen gebrauchten Eisenoxydsols war also, angesichts des Mangels bisheriger systematischer Messungen, durchaus geboten. Es ist aber auf Grund meiner Messungen einleuchtend, daß die Abweichung der Viskosität meiner Sole von derjenigen des Wassers zu klein ist, um die Größe der aus der Helmholtz-Perrin'schen Formel zu berechnenden elektromotorischen Kraft wesentlich zu beeinflussen.

3. Messungen des Durchmessers der Kapillaren im Papier.

Nach der Helmholtz-Perrin'schen Formel und nach dem Ergebnis meiner Versuche mit Glaskapillaren ist ein bestimmter hydrostatischer Druck P bezw. ein bestimmter Durchmesser der Kapillaren notwendig, um das Fällungsphänomen hervorzurufen.

In den untersuchten Papiersorten ist der Durchmesser der kapillaren Zwischenräume zwischen den Fasern sicher kleiner, als der „kritische Durchmesser" von 0,15 mm, der an Glasröhrchenversuchen ermittelt wurde. Nun ist aber in Betracht zu ziehen, daß einzelne Größen in Papierkapillaren einen anderen Wert haben müssen als in Glaskapillaren; das betrifft namentlich das Potential ε der Wandung gegenüber der Flüssigkeit. Wenn diese im Zähler stehende Größe geändert

[1]) H. W. Woudstra, Chemisch Weekblad **5**, 622 (1908).

[2]) A. du Pré Denning, „Ueber die Viskosität des kolloiden Eisenoxydhydrates." Dissertation (Heidelberg 1904).

wird, so muß der Druck in entsprechender Weise andere Werte annehmen, um das Minimum der zur Fällung nötigen E M K zu erreichen; wäre etwa ε bei Papier kleiner als an Glas, so müßte P zur Erreichung desselben Effekts größer sein.

Auch die Dielektrizitätskonstante des Papiers kommt in Betracht, insofern vom Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten von Kapillarmedium und Flüssigkeit der Sinn der Ladung abhängig ist. Ich habe in der Literatur nur eine Angabe finden können[1]), wonach die Dielektrizitätskonstante an „Papieren für Telephonkabel" zu 2,0—2,5 gefunden wurde. Sicher ist also die Konstante für Papier kleiner als die des Wassers und die Ladung der Papierwand negativ.

G. Quincke[2]) fand auch, daß eine Suspension von Papierbrei in Wasser sich zum positiven Pol bewegte.

Zur Ermittlung des Durchmessers der Kapillarräume im Papier versuchte ich, die Steighöhe von Wasser und anderen Flüssigkeiten in Streifen aus verschiedenen Filtrierpapiersorten zu messen. Natürlich muß die Verdunstung ausgeschlossen sein; die Streifen wurden darum in Röhren mit vollständigem Flüssigkeitsverschluß (vgl. Kapitel III, 1. Abschnitt) aufgehängt.

Bei diesen Messungen stellten sich aber Schwierigkeiten ein. Läßt man Wasser in den Streifen emporsteigen, so beobachtet man fast wochenlang noch jeden Tag eine Zunahme der Steighöhe. Es ist wahrscheinlich, daß diese Erscheinung durch das Quellen der Papierfasern bedingt ist; werden die Fasern dicker, so müssen die Kapillaren sich verengern, und wenn die Quellung langsam zunimmt, so nimmt dementsprechend auch die Steighöhe fortwährend zu. Um ein Urteil über die Weite der Kapillarräume im frischen ungequollenen Papier zu haben, wählte ich die Steighöhe nach 24 Stunden, in der Voraussetzung, daß nach dieser Zeit der eigentliche Vorgang des Aufsteigens in den Kapillaren als beendet angesehen werden darf. Aus der beobachteten Höhe von rund 60 cm muß dann auf einen Durchmesser der Kapillaren von 0,05 mm im Papier Nr. 598 geschlossen werden. Das ist ein Drittel des Wertes, der bei Glaskapillaren als kritisch erkannt worden ist.

Es lag nahe, zur Umgehung der Schwierigkeit, welche die Quellung der Papierfasern mit sich gebracht hatte, eine andere Flüssigkeit als Wasser für die Steighöhenmessung zu verwenden. Durch Wahl eines Stoffes mit niedriger Kapillarkonstante konnte gleichzeitig der Vorteil

[1]) M. von Pirani, „Ueber Dielektrizitäskonstanten fester Körper". Dissertation (Berlin 1903).

[2]) G. Quincke, Poggendorff's Annalen **113**, 513 (1861).

Tabelle 12a

Flüssigkeit	α bei 20°	Steighöhe nach 24 Stunden		
		Nr. 598	Nr. 500	Nr. 602e.h.
Wasser	7,57	58—60	49	51
Alkohol	2,41	48—49	46	38
Benzol	1,98	56		53
Tetrachlorkohlenstoff .	2,63*)	35		36

*) approximativ berechnet.

Tabelle 12b

Nr.	Reines Wasser cm	Kapillarweite mm	Fe_2O_3 in Rohr cm	Fe_2O_3 in Luft cm	Dicke des Papiers mm
0B	66,0	0,046	4,8	20,0	0,14
2	65,0	0,048	1,0	16,5	0,10
00	65,0	0,048	3,7	13,2	0,09
1F	53,0	0,058	1,5	15,8	0,12
0	53,0	0,059	3,8	11,1	0,12
571	64,0	0,048	0	0	0,39
604	59,0	0,052	0,2	0,2	0,14
598	56,0	0,054	0,2	0,2	0,26
602h	55,5	0,054	2,0	11,4	0,13
597	55,0	0,055	0,2	0,2	0,20
591	54,5	0,055	0,5	0,5	0,37
520	50,0	0,061	0,2	3,0	0,19
500	49,0	0,062	0,2	1,5	0,21
602eh	49,0	0,062	1,5	9,3	0,15
591s	45,0	0,068	1,5	10,0	0,38
3BF	42,0	0,072	0,2	0,2	0,27

einer geringen Gesamtsteighöhe erreicht werden. Denn die Filtrierpapiere werden meistens in Bogen, nicht in Rollen, hergestellt und es ist nur durch Schneiden in der Diagonale möglich, aus den Bogen genügend lange Streifen für die Steighöhenmessungen mit Wasser zu bekommen.

Aber auch hier stellten sich unerwartete Schwierigkeiten ein. Die mit Alkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff beobachteten Steighöhen stehen zu den mit Wasser gemessenen nicht im Verhältnis der Kapillaritätskonstanten; die organischen Flüssigkeiten steigen zu hoch, wenn

man die nach 24 Stunden beobachteten Steighöhen vergleicht, erst bei längerer Beobachtung ergibt sich ein richtigeres Verhältnis der Steighöhen. Es macht den Eindruck, als ob bei Anwendung der betreffenden organischen Lösungsmittel die Papierkapillaren gleich von Anfang an verengert würden, wobei man an eine zusammenziehende Wirkung des Alkohols usw. denken könnte.

Das Ergebnis der im Kapitel V beschriebenen Versuche läßt sich zusammenfassen in den Satz: Die Ursache der Fällung positiver Kolloide beim kapillaren Anstieg in den verschiedenen Kapillarmedien ist zu suchen in der durch die Strömungsströme erzeugten elektromotorischen Kraft, welche die Wandung der Kapillaren negativ ladet und damit die Entladung und Ausflockung der positiv geladenen Kolloidteilchen veranlaßt, während die negativ geladenen unverändert durchpassieren können. Da die Größe der elektromotorischen Kraft von dem hydrostatischen Druck in den Kapillaren, also vom Durchmesser derselben, abhängt, so kann das Fällungsphänomen nur unterhalb eines bestimmten kritischen Durchmessers der Kapillaren eintreten.

VI. Was bewirkt den Anstieg bei ungenügender Dialyse?

1. Einfluß des Zusatzes von Ferrisalzen zu Eisenoxydsol.

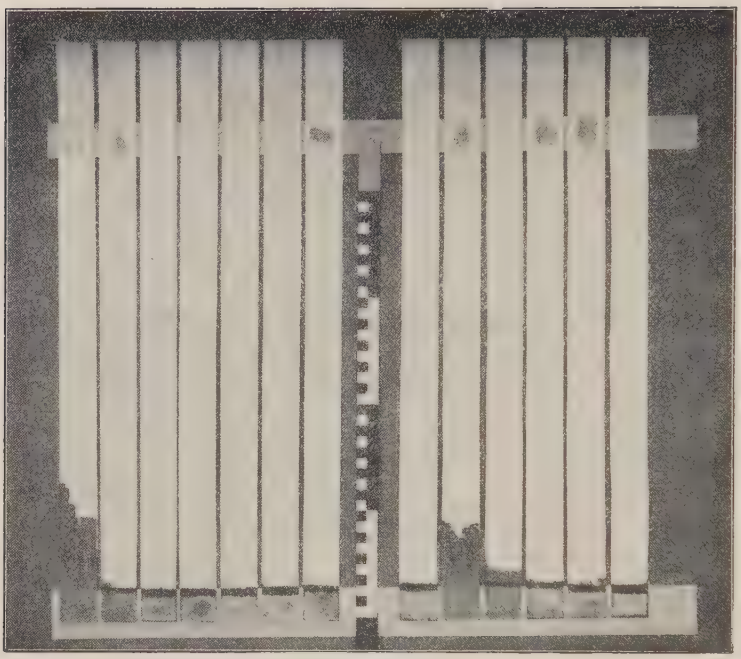
In den bisherigen Ueberlegungen ist eine Erklärung für das Fällungsphänomen der elektropositiven Kolloide gefunden, für das Unterbleiben der gefärbten Zone; es bleibt nun übrig, das mehr oder weniger starke Aufsteigen unvollkommen dialysierter Kolloidlösungen zu untersuchen.

Eine ungenügend dialysierte Lösung enthält noch einen gewissen Anteil von dem unzersetzten Salz, wovon man ausging. Es ist darum einleuchtend, daß eine fertig dialysierte Kolloidlösung durch Zusatz der entsprechenden Salze wieder zum Aufsteigen veranlaßt wird.

Je 100 ccm Eisenoxydsol wurden mit graduell abnehmenden Mengen frisch bereiteter Lösungen von Ferrichlorid und Ferrinitrat versetzt und die Mischungen 24 Stunden lang kapillarisiert. Aus Fig. 11 und Tabelle 13 sind die erhaltenen Steighöhen zu ersehen.

Das Bild entspricht in der Tat vollkommen dem bei der Dialyse erhaltenen. Bei Verwendung derselben Papiersorte und derselben Konzentration der kapillarisierten Lösung kann man durch diese Versuche einen Anhalt gewinnen für die Beurteilung der Menge von Salzen, die

Fig. 11



Zusatz von $FeCl_3$ und $Fe(NO_3)_3$ zu einem Fe_2O_3-Sol

Tabelle 13

10 Milliäquivalent Fe_2O_3 im Liter			7,2 Milliäquivalent Fe_2O_3 im Liter		
Nr.	$FeCl_3$-Milliäquivalent i. Lit.	Steighöhe cm	Nr.	$Fe(NO_3)_3$-Milliäquivalent i. Lit.	Steighöhe cm
1	10	10	8	0	0,2
2	1	1	9	10	6,2
3	0,1	0,3	10	1	2,2
4	0,01	0,2	11	0,1	0,5
5	0,001	0,2	12	0,01	0,5
6	0,0001	0,2	13	0,001	0,2
7	0	0,2			

bei der Dialyse in Lösungen mit entsprechend aussehendem Streifenbild noch enthalten sind.

2. Einfluß des Zusatzes von Salzsäure zu Eisenoxydsol.

Mit der vorigen Versuchsreihe ist die Ursache des Emportreibens der Eisenoxydzone noch nicht erklärt. Ich ging aber nun von der

Hypothese aus, das zugesetzte Salz wirke nur durch seinen Gehalt an freier, durch Hydrolyse entstandener Säure und prüfte darum die Wirkung von direkt dem Eisenoxydsol zugemischter Salzsäure.

Zu je 100 ccm Eisenoxydsol ($^1/_{140}$ norm.) wurden steigende Mengen Salzsäure zugesetzt und die Mischungen 24 Stunden lang kapillarisiert. Fig. 12 und Tabelle 14 geben die erzielten Steighöhen des Eisenoxyds wieder (Streifen Nr. 1—7 auf der linken Bildseite).

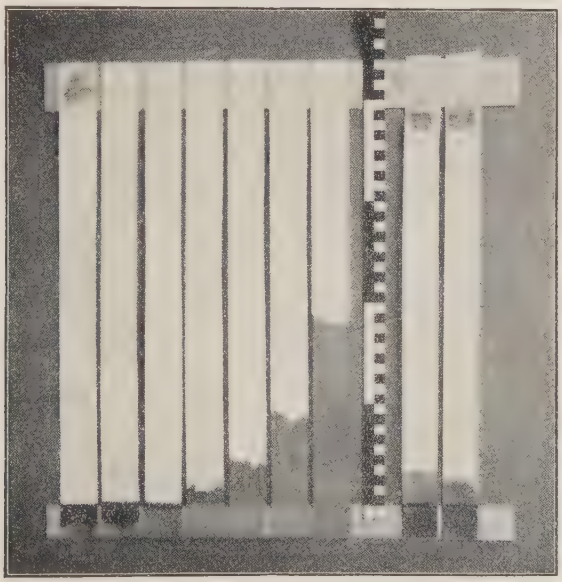
Tabelle 14
7,2 Milliäquivalent Fe_2O_3 im Liter

Streifen	1	2	3	4	5	6	7
HCl-Milliäquivalent im Liter	0	0,10	0,125	0,250	0,63	1,25	2,50
Steighöhe des Sols cm	0	0,2	0,2	2,0	4,6	8,5	18,7

In der Tat sind die durch Salzsäurezusatz erzielten Steighöhen viel beträchtlicher als die durch Ferrisalzzusatz erhaltenen.

Es ist aber gar nicht notwendig, die Säure zur Kolloidlösung zuzusetzen, man kann auch das Papier vorher mit Säure behandeln.

Fig. 12



Steighöhe eines Fe_2O_3-Sols
1—7 bei Zusatz von HCl, 8—9 in säuregewaschenem Papier

Auf Fig. 12 rechts sind zwei Streifen abgebildet (Nr. 8 und 9) die auf folgende Art erhalten wurden: Streifen aus Papier 598 wurden in verdünnte Salzsäure getaucht und nachher gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Streifen wurden dann wie gewöhnlich in 0,01 normale Eisenoxydlösungen 24 Stunden lang hineingehängt. Das Eisenoxydsol erreichte in „saurem" Papier folgende Steighöhen:

Tabelle 15

Nr.	Papier gewaschen mit	Steighöhe cm
8	Normaler Salzsäure	3,5
9	0,1 normaler Salzsäure	2,7

In allen Fällen bewirkt also die Salzsäure ein Heben der Fällungszone, gleichgültig ob die Säure in Form einer hydrolysierten Salzlösung oder in Form freier Säure dem Kolloid zugesetzt wird, oder ob sie zu einer vorherigen Präparation des Papieres benützt wird. Analoge Versuche mit Schwefelsäure sind nicht möglich, weil der Fällungswert für die zweibasische Säure so niedrig liegt, daß die Kolloidlösung ausgeflockt wird schon bei Konzentrationen, die noch keine hebende Wirkung beobachten lassen.

3. Kapillaranalyse nicht dialysierter Ferrisalzlösungen.

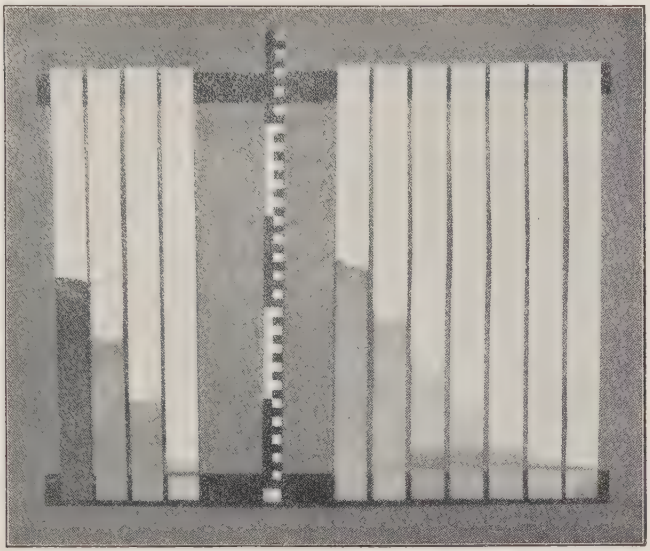
Wenn die Steighöhe von Eisenoxydsol durch Säuren beeinflußt wird, so muß dies auch ohne Dialyse an einer Ferrisalzlösung durch Kapillaranalyse zu beobachten sein. Es ist eine lange bekannte Tatsache, daß verdünnte Ferrichloridlösungen beim Kochen braun werden[1]), und diese Farbenänderung ist der Gegenwart von durch Hydrolyse entstandenem Eisenoxydsol zuzuschreiben.

Der Vorgang kann noch viel bequemer mit Ferrinitratlösungen beobachtet werden, weil er dort schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, wenn nur die Lösung genügend verdünnt ist. Kapillarisiert man nun auf 97° erhitzte verdünnte Ferrichloridlösungen oder 48 Stunden alte, im Hydrolysengleichgewicht befindliche Ferrinitratlösungen abnehmender Konzentration bei Zimmertemperatur, so bekommt man in der Tat treppenartige Bilder, welche den bei der Dialyse erhaltenen

[1]) H. Debray, Compt. rend. **68**, 913 (1869); J. W. Krecke, Journ. f. prakt. Chem. (2) **3**, 286 (1871).

ähnlich sehen, wie Tabelle 16 und die entsprechende Fig. 13 zeigen. Die Ferrichloridstreifen sind 24 Stunden lang, die Ferrinitratstreifen nur 5 Stunden lang kapillarisiert, die letzteren geben deshalb klarere Bilder.

Fig. 13



Steighöhe hydrolysierter Ferrisalzlösungen: 1 – 4 Ferrichlorid, 5 – 11 Ferrinitrat

Tabelle 16

Nr.	Ferrichlorid		
	Konzentration % $FeCl_3$	Helle Zone	Dunkle Zone
1	0,5	24,5	—
2	0,05	15,2	—
3	0,025	8,8	—
4	0,005	1,2	0,2
	Ferrinitrat		
	Konzentration äquivalentnormal		
5	1/16	23,7	—
6	1/32	17,3	—
7	1/64	12,1	2,2
8	1/128	6,9	2,6
9	1/256	2,8	1,0
10	1/512	1,1	0,4
11	1/1024	—	0,4

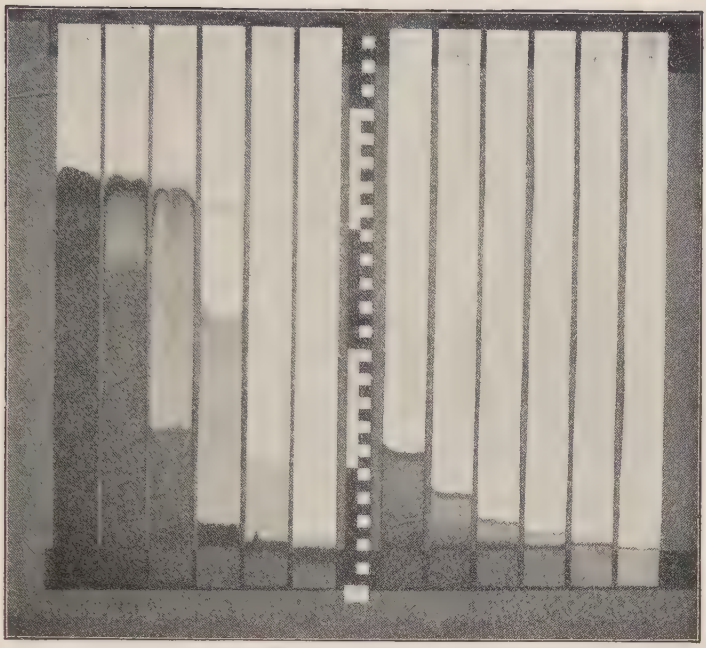
Die Ferrinitrathydrolyse bietet ein besonders interessantes Bild. Im ersten Streifen mit $^1/_{16}$ normaler Lösung steigt das noch nicht hydrolysierte Salz mit gleichmäßiger Farbe im Papier empor, so auch in dem nächsten Streifen, nur ist hier die Steighöhe etwas geringer. Bei der $^1/_{64}$ normalen Lösung beobachtet man zwei Zonen, eine hellbraune 12,1 cm hohe und eine dunkelbraune nur 2,2 cm hohe. Die letztere entspricht dem kolloiden Eisenoxydsol, es ist infolge des Säuregehaltes der Lösung emporgehoben. Im folgenden Streifen ist die hellbraune Zone nur noch 6,9 cm hoch, aber die dunkelbraune 2,6 cm hoch; der Anteil an kolloidem Eisenoxydsol hat zugenommen, aber die relative Menge der Säure hat ebenso wegen weitgehender Hydrolyse zugenommen und die Kolloidzone höher getrieben. In den drei letzten Streifen nimmt die hellbraune Zone nicht hydrolysierten Salzes immer mehr ab, und schließlich ist nur noch die dunkelbraune Eisenoxydzone zu sehen; diese ist aber immer weniger emporgetrieben, weil die absolute Verdünnung der Säure trotz weitergehender Hydrolyse immer mehr sinkt. Es ist bei diesem Versuche nicht möglich, zu entscheiden, ob die hellbraune Zone nicht hydrolysiertem Ferrinitrat, $Fe(NO_3)_3$, oder einem basischen Salz, einem Zwischenprodukt der Hydrolyse, etwa von der Formel $Fe(NO_3)_2OH$ oder $Fe(NO_3)(OH)_2$, zukommt. Die braune Farbe deutet auf ein basisches Salz.

4. Kapillaranalyse von Rutheniumchloridlösungen.

Die Salze des dreiwertigen Rutheniums sind bekannt für eine sehr auffällige Hydrolyse, denn die entstehenden basischen Salze und das kolloide Rutheniumoxydsol sind ausgezeichnet durch ihre außerordentlich dunkle, auch in den verdünntesten Lösungen sichtbare Farbe. Daß das Rutheniumoxydsol das Fällungsphänomen im Filtrierpapier zeigt, ist früher im Kapitel II, 1 geschildert worden. In der Tat gaben verdünnte Rutheniumchloridlösungen intensiv gefärbte hübsche Hydrolysentreppen beim Kapillarisieren.

0,5176 g Rutheniumchlorid wurde in 125 ccm Wasser gelöst und eine Serie von sechs, nach den Potenzen von zwei abnehmenden Konzentrationen bereitet und sofort kapillarisiert. Die Trennung in drei Zonen, welche die Steighöhe des unzersetzten Rutheniumchlorids, eines durch die Hydrolyse sich bildenden basischen Salzes (helle Zone) und des kolloiden, schwarzen, unten ausgefällten Rutheniumoxydsols darstellen, ist schon nach $1^1/_2$ Stunden bemerkbar (Streifen Nr. 7—12) und tritt noch deutlicher hervor nach einer Kapillaranalyse von 48 Stunden (Streifen Nr. 1—6), wie es die Fig. 14 und die entsprechende Tabelle 17 wiedergeben.

Fig. 14



Steighöhe hydrolysierter Rutheniumchloridlösungen
1—6 48 Stunden kapillarisiert, 7—12 $1^1/_2$ Stunden kapillarisiert

Tabelle 17

Streifen	Aequivalent-normal	Salzzone	Helle Zone	Dunkle Zone
		48 Stunden		
1	$^1/_{16,6}$	31,5	—	28,5
2	$^1/_{33,2}$	31,5	30,0	24,2
3	$^1/_{66,4}$	30,0	29,8	10,4
4	$^1/_{132,8}$	—	20,3	2,4
5	$^1/_{265,6}$	—	7,9	1,1
6	$^1/_{531,2}$	—	1,2	0,2
		$1^1/_2$ Stunden		
7	$^1/_{16,6}$	8,5	8,0	0,2
8	$^1/_{33,2}$	5,5	5,1	0,4
9	$^1/_{66,4}$	3,0	2,8	0,8
10	$^1/_{132,8}$	—	1,8	0,5
11	$^1/_{265,6}$	—	0,8	0,3
12	$^1/_{531,2}$	—	—	0,2

Ueber die Bestimmung des Hydrolysengrades der hier interessierenden Stoffe liegen Messungen von The Svedberg[1]) an Ferrisalzlösungen und von S. C. Lind und F. W. Bliß[2]) an Ruthenisalzlösungen vor. Die Kapillaranalyse gibt ein sehr einfach zu erhaltendes klares Bild der hydrolytischen Verhältnisse, das vielleicht zu einer Messungsmethode ebenfalls ausgearbeitet werden kann.

Als Antwort auf die am Anfang des VI. Kapitels gestellte Frage seien die Ergebnisse der in den vier Abschnitten beschriebenen Versuche folgendermaßen zusammengefaßt: Der Anstieg elektropositiver Kolloide bei ungenügender Dialyse ist veranlaßt durch den Säuregehalt der Lösung; er kann durch Zusatz von kleinen Mengen der entsprechenden Salze, noch stärker durch Zusatz von Salzsäure zu Ferrioxydsol bewirkt werden. Bei teilweise hydrolysierten Lösungen kann man das entstehende kolloide Oxydsol als charakteristisch gefärbte Zone auf dem Papierstreifen sehen; es wird je nach der Konzentration, d. h. je nach dem Säuregehalt der Lösung mehr oder weniger hoch emporgetrieben, wobei ein Maximum der Steighöhe erreicht werden kann bei weitgehender Hydrolyse ohne allzugroße Verdünnung.

VII. Quantitative Versuche mit verschiedenen Säuren.

1. Eisenoxydsol mit Säuren von verschiedenem Dissoziationsgrad.

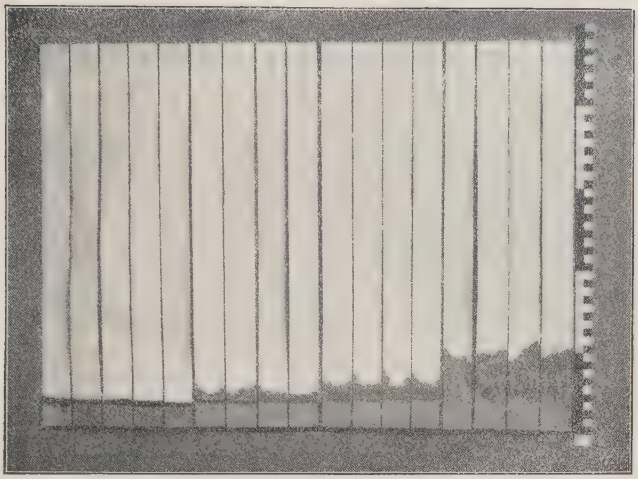
Wenn verschiedene Säuren bezüglich ihrer emportreibenden Wirkung auf Eisenoxydsol verglichen werden, so sollte man erwarten, eine Abhängigkeit von der Stärke der Säure zu finden. Ich habe darum Versuche mit Säuren von möglichst verschiedener Stärke angestellt.

Zu einer Eisenoxydlösung von der gewöhnlich angewandten Konzentration ($^1/_{100}$ normal) wurden äquivalente Mengen der vier Säuren, Essigsäure, Monochlor-, Dichlor- und Trichloressigsäure zugegeben und die Mischungen 24 Stunden lang kapillarisiert. Das Resultat ist auf der Fig. 15 und in der folgenden Tabelle 18 wiedergegeben.

Die vier Säuren bewirken also die gleiche Steighöhe (innerhalb der Fehlergrenzen) trotz ihrer sehr verschiedenen Stärke, und die hebende Wirkung steigert sich in allen vier Fällen ganz gleichmäßig, wenn auch nicht direkt proportional mit der Konzentration in Grammäquivalenten.

[1]) The Svedberg, Zeitschr. f. physik. Chem. **65**, 624 (1908).
[2]) S. C. Lind und F. W. Bliß, Chem. Centr. 1909, II, 968.

Fig. 15



Steighöhe eines Fe_2O_3-Sols nach Zusatz von CH_3COOH, $CH_2ClCOOH$, $CHCl_2COOH$ und CCl_3COOH

Tabelle 18

$^1/_{100}$ normal Fe_2O_3-Sol = 10 Milliäquivalent Fe_2O_3 im Liter

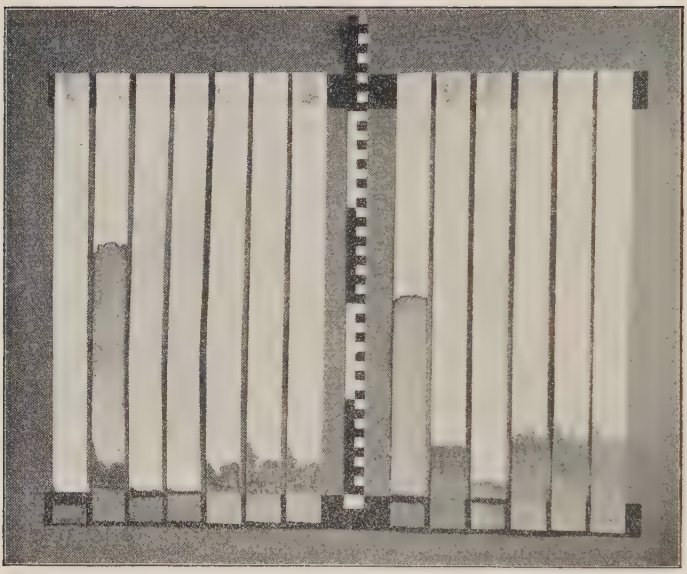
Streifen	Säure Milliäquival. im Liter	$CH_3.COOH$	$CH_2Cl.COOH$	$CHCl_2.COOH$	$CCl_3.COOH$
		Steighöhe des Fe_2O_3-Sols in cm			
2—5	0,1	0,2	0,3	0,3	0,2
6—9	0,2	2,0	2,0	2,0	1,5
10—13	0,5	2,8	3,5	4,3	3,8
14—17	1,0	6,9	6,9	7,9	7,2
Diss.-Konstante K		0,0018	0,155	5,1	Sehr starke Säure

Nr. 1 ist ein Vergleichsstreifen ohne Säure

Für einen zweiten Versuch wählte ich nun einige Säuren von nicht nur recht verschiedenem Dissoziationsgrad, sondern auch von möglichst verschiedenem Charakter, nämlich Pikrinsäure, Citrakonsäure (zweibasisch), Salizylsäure, Salzsäure, Ameisensäure und Essigsäure.

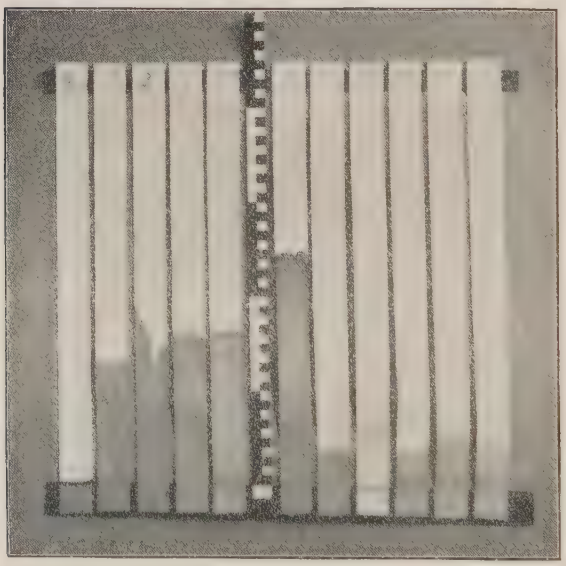
Je 100 ccm Eisenoxydsol ($^1/_{100}$ normal) wurden in drei Serien mit äquivalenten Mengen der genannten sechs Säuren versetzt und die Mischungen resp. 23, 19 und 24 Stunden lang kapillarisiert. Das Ergebnis der drei Versuchsserien ist in der Tabelle 19 und in den entsprechenden Bildern Fig. 16 (a und b) zusammengestellt.

Fig. 16a



Steighöhe eines Fe_2O_3-Sols nach Zusatz von verschiedenen Säuren

Fig. 16b



Steighöhe eines Fe_2O_3-Sols nach Zusatz von verschiedenen Säuren

Tabelle 19

	Figur 16a		Figur 16b		
Streifen Nr.	2—7	8—13	2—5	6—11	Diss.-
Nach Stunden	23	19	24	7	Konstante
Säure milliäquival. im Liter	0,25	1,0	4,0	4,0	K
Pikrinsäure . . . . . cm	3,3	0,2	—	0,2	hoch
Citrakonsäure . . . cm	0	5,5	13,0	4,5	0,34
Salizylsäure . . . . cm	0,1	2,0	—	0,2	0,102
Salzsäure . . . . . cm	3,5	7,0	16,0	4,5	sehr hoch
Ameisensäure . . . cm	3,5	7,0	16,0	6,0	0,0214
Essigsäure . . . . . cm	3,5	7,0	16,0	5,5	0,0018

Die ersten Streifen sind ohne Säurezusatz erhalten.

Die Wirkung der verschiedenen Säuren ist in folgender Weise zu deuten:

Serie I erhielt einen Zusatz von 0,25 ccm 0,1 normaler Säure, was in den Mischungen einem Gehalt an Säure von 0,25 Milliäq. im Liter entspricht. Die Mischungen sind in allen Fällen klar geblieben, der Fällungswert der Säuren ist nicht erreicht. Pikrinsäure hat bei der Kapillaranalyse den Eisenoxydniederschlag ebensoweit hinaufgetrieben wie Salzsäure, Ameisensäure und Essigsäure. Durch den Niederschlag ist die Pikrinsäure in dem Streifen 2 bis zur Steighöhe des Wassers gestiegen, wie die intensiv gelbe Farbe zeigt. Die äquivalente Menge von Citrakonsäure bezw. Salizylsäure genügte aber nicht, die Eisenoxydzone zu heben.

Serie II. 1 ccm 0,1 normale Säure (1 Milliäq. im Liter der Mischungen). Pikrinsäure und Salizylsäure haben hier die Eisenoxydlösung allmählich getrübt, die Salizylsäure hat doch den Niederschlag auf dem Streifen 2 cm hoch hinaufgetrieben. Die übrigen Säuren haben eine stark hebende Wirkung ausgeübt. Noch ausgeprägter ist die Verschiedenheit in folgender Serie III, mit einem Zusatz von 4 ccm 0,1 normaler Säure (4 Milliäq. Säure im Liter Mischung). Die Eisenoxydlösung wird durch Pikrinsäure und Salizylsäure vollständig ausgeflockt. Die übrigen vier Säuren heben alle stark, trotz der sehr verschiedenen Dissoziationskonstanten.

2. Peptisierende Wirkung der Säuren.

An den Figuren 15 und 16 sieht man die eigentümlich gebänderten bäumchenartigen Zonenbilder, die beim Emportreiben des Eisenoxydniederschlags entstehen. Man bekommt den Eindruck, daß

der Niederschlag ursprünglich unten ausgefällt, aber im Verlauf der Kapillaranalyse emporgetrieben worden ist auf einer Reihe von parallelen Wegen, die ihrerseits begrenzt werden durch neu entstandene Eisenoxydniederschläge. Der Prozeß des Wiederauflösens eines schon gebildeten Niederschlags ist so zu deuten, daß infolge der Verdunstung des Wassers oben im Streifen immer neue saure Lösung durch den Niederschlag hindurchgeht; das sieht man außerordentlich deutlich an den Streifen mit Pikrinsäure, wo sich eine Gelbfärbung von nach oben zunehmender Intensität auf dem Streifen zeigt, entsprechend der fortwährend wachsenden Konzentration an den Stellen stärkster Verdunstung.

Nun sind offenbar einzelne Säuren imstande, den Niederschlag aufzulösen, andere aber nicht. Bei der Wirkung der Säure kommt es also auf die „Peptisation" des Niederschlags an; die peptisierende Wirkung ist eine individuelle Eigenschaft der einzelnen Säuren und hat mit ihrer Stärke nichts zu tun. Zur Prüfung der Zulässigkeit dieser Hypothese verfuhr ich folgendermaßen:

In sieben Kolben kamen je 100 ccm Eisenoxydsol (0,01 normal) mit gerade so viel Kochsalzlösung versetzt, daß eben der Niederschlag in Flocken ausfiel; die Na Cl-Menge war überall gleich. Ein Kolben blieb nun als Vergleichsprobe unverändert stehen, die sechs anderen aber erhielten einen Zusatz von je 1 ccm 0,1 normaler Säure und blieben 24 Stunden lang stehen. Das Ergebnis der Beobachtung nach dieser Zeit ist in der Tabelle 20 niedergelegt. Der Säuregehalt in den Mischungen beträgt 1 Milliäquivalent im Liter auf 10 Milliäquivalent Fe_2O_3 im Liter, also ein Verhältnis entsprechend der Serie II, Tabelle 19.

Tabelle 20

	1 Milliäquivalent Säure auf 10 Milliäquivalent Fe_2O_3	
1	Pikrinsäure	Dicker Niederschlag, übersteh. Lösung gelb
2	Citrakonsäure	Kein Niederschlag, Lösung klar, braun
3	Salizylsäure	Dicker Niederschl., übersteh. Lösung violett
4	Salzsäure	Kein Niederschlag, Lösung klar braun
5	Ameisensäure	Desgl.
6	Essigsäure	Desgl.
7	Keine Säure	Dicker Niederschl., übersteh. Lösung farblos

Das durch Kochsalzzusatz ausgeflockte Sol wird also durch Citrakonsäure, Salzsäure, Ameisensäure und Essigsäure peptisiert und dadurch

erklärt sich die emportreibende Wirkung dieser Säuren. Sie ist entsprechend der Natur des Vorgangs, der nach und nach beim Durchsaugen der Säure eintretenden Lösung und Dislokation des Niederschlags, abhängig von der Zeit des Kapillarisierens, von der Konzentration der Säure und von der peptisierenden Wirkung der Säure, aber nicht abhängig von der Stärke der Säure.

3. Andere Säurewirkung.

Neben der einen, peptisierenden Wirkung muß doch noch eine andere Ursache das Emporheben der Niederschläge veranlassen. Denn wir können leicht Bedingungen schaffen, wo die Verdunstung keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielt, wenn wir im Rohr kapillarisieren, und auch unter diesen Umständen beobachten wir durch Säurezusatz Emportreiben der Eisenoxydzone. Auf der Fig. 19 sieht man zwei Streifen, Nr. 3 und 4, die so erhalten sind. Der Säurezusatz war im Streifen Nr. 3 1 ccm 0,01 normale Salzsäure auf 100 ccm 0,01 normale Eisenoxydlösung und in Nr. 4 5 ccm 0,1 normale Salzsäure. Das entspricht einem Säuregehalt in der Mischung von 1 bezw. 5 Milliäquivalent im Liter.

Bei früherer Gelegenheit wurde hervorgehoben (Kapitel VI, 2), daß mit Salzsäure behandelte Papierstreifen bedeutende Steighöhen ergeben gegenüber dem nicht behandelten Papier. In dieser Beziehung ist ein Vergleich der Papiersorte Nr. 591 von Schleicher & Schüll lehrreich. Von dieser Sorte kommt nämlich neben der gewöhnlichen Qualität noch eine mit Säure extrahierte Qualität in den Handel; der Unterschied der Steighöhen in den beiden gleich dicken Sorten ist frappant (Streifen Nr. 5 und 6, Fig. 19). Auf demselben Bild sind zwei mit Säure gewaschene Streifen von Fig. 12 noch einmal reproduziert (Nr. 1 und 2).

Zweifellos ist auf diesen Umstand auch die bedeutende in den schwedischen Papieren beobachtete Steighöhe zurückzuführen, denn jene Papiere sind fast alle mit Säure gewaschen.

Wie man die zweite Säurewirkung aufzufassen hat und wie sie messend verfolgt werden kann, wird im folgenden Kapitel erörtert. Hier soll noch ein Punkt erwähnt werden, der sich mehr an die Ueberlegungen des 2. Abschnitts dieses Kapitels anschließt, aber doch mit der Peptisation nichts zu tun hat. G. Malfitano[1]) hat beobachtet, daß ein Filter, durch welches Eisenoxydsol durchgetrieben wurde, zu-

[1]) G. Malfitano, Zeitschr. f. physik. Chem. **68**, 232 (1909).

erst das Kolloid zurückhält, um es schließlich durchzulassen. Er nimmt an, daß in den Poren durch negative Ladung zunächst Fällung zustande kommt, daß aber schließlich die sich immer mehr ansammelnden positiv geladenen Eisenoxydpartikelchen den Sinn der Ladung der filtrierenden Kanäle umkehren und also positiv machen können; von diesem Moment ab wird natürlich das Kolloid ungefällt durchfiltrieren. Arbeitet man nun mit dünnen Papierstreifen, so ist, wie schon bemerkt, die Verdunstung sehr viel größer im Verhältnis zum Querschnitt der Flüssigkeitssäule als bei dicken Papieren. Wenn die Kapillaranalyse gleich lange dauert, wird im Verhältnis zur Menge des Niederschlags bei den dünnen Papieren eine sehr viel größere Menge Eisenoxydsol angesaugt, und schließlich kann infolge Umladung der Kapillaren das Sol ungefällt nach höheren Partien des Streifens gelangen, wo freilich das Spiel der Fällung von neuem seinen Anfang nehmen muß.

Die Beobachtungen des VII. Kapitels lassen sich dahin zusammenfassen: Die Wirkung der emportreibenden Säuren auf den Eisenoxydniederschlag beruht wenigstens zum Teil auf der Peptisation des gefällten Gels, das dann hinaufwandern und von neuem gefällt werden kann. Soweit diese Wirkung in Frage kommt, ist nicht die Stärke der Säuren, sondern neben ihrer individuellen peptisierenden Kraft nur ihre Konzentration maßgebend.

VIII. Direkte Messungen der „Fällungsspannung".

Eine Reihe von Forschern haben die Ausflockung kolloider Lösungen im elektrischen Felde studiert[1][2][3]; gewöhnlich wurde eine Spannung von 30—50 Volt verwendet. Die bei der kapillaranalytischen Fällung in Frage kommende elektromotorische Kraft muß aber eine viel geringere sein.

Ich habe versucht, die bei dem kapillaren Aufstieg von Wasser in einer Glaskapillare entstehende elektromotorische Kraft aus Helmholtz' Formel $E = \frac{P \varepsilon D}{4 \pi \eta \lambda}$ zu berechnen, wobei alles in absoluten Maßeinheiten ausgedrückt werden mußte.

[1] W. Biltz, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 567 (1908).
[2] H. Schmauß, Drude's Annalen **18**, 628 (1905).
[3] S. E. Linder und H. Picton, Journ. of the chemical Soc. **87**, 1924 (1905).

Aus G. Quincke's [1]) Versuchen hat H. Helmholtz [2]) den Potentialsprung ε zwischen Glas und Wasser zu $-0{,}05$ Volt berechnet, das entspricht in absoluten Einheiten 0,000166. P ist für eine senkrechte Kapillare vom kritischen Durchmesser (0,15 mm) einfach gleich der Steighöhe, also (bei 18°) $20{,}2 \times 981$ C. G. S.-Einheiten. Die Dielektrizitätskonstante des Wassers ist 81, der Reibungskoeffizient bei 18° 0,0105 C. G. S.-Einheiten und die von G. Quincke beobachtete Leitfähigkeit $1 \times 10^{-6} \frac{1}{\text{Ohm}}$ oder 900000 C. G. S.-Einheiten.

Werden diese Werte eingesetzt, so bekommt man:

$$E = \frac{19820 \times 0{,}000166 \times 81}{4\pi \times 0{,}0105 \times 900000}$$

oder in gewöhnlichen Einheiten: $E = 0{,}673$ Volt. Dieser Wert ist nur approximativ, denn die Größe von ε wechselt für verschiedene Glassorten und je nach der Reinheit des Wassers. Daß die Leitfähigkeit den Wert von ε beeinflußt, haben neuerdings A. T. Cameron und E. Oettinger [3]) gezeigt.

Der Vorgang bei der Kapillarbewegung eines Eisenoxydsols ist natürlich komplizierter, aber es ist wahrscheinlich, daß auch hier die erzeugte elektromotorische Kraft von derselben Größenordnung ist wie für reines Wasser.

Um die kleinste Spannung, bei welcher Ausfällung von Eisenoxydsol erfolgt, durch direkte Messungen ermitteln zu können, benützte ich folgende Versuchsanordnung.

Die elektromotorische Kraft wurde von einer Akkumulatorenbatterie entnommen. Ein Gefällsdraht-Widerstand von Gebrüder Ruhstrat ermöglichte eine genaue Abstufung der Spannung, welche an einem in 1/50 Volt eingeteilten, den Bereich von 0 bis 3 Volt umfassenden Voltmeter von Keiser & Schmidt abgelesen werden konnte. Die Elektroden bestanden bei meinen ersten Versuchen aus Platindrähten, die in 2—3 mm Entfernung voneinander senkrecht in eine kleine Küvette tauchten, welche mit einer 0,1 normalen Eisenoxydlösung gefüllt war. Durch ein horizontal befestigtes Mikroskop konnte die von hinten stark beleuchtete Flüssigkeit beobachtet werden.

Wird jetzt eine Spannung von etwa 1 Volt angelegt, so sieht man sofort, wie um die Kathode ein schlauchförmiger Ueberzug von

[1]) G. Quincke, Poggendorff's Annalen **113**, 513 (1861).

[2]) H. Helmholtz, Wiedemann's Annalen **7**, 337 (1879).

[3]) A. T. Cameron und E. Oettinger, Philosophical Magazine [6] **18**, 586 (1909).

braunem, durchsichtigen Eisenoxydgel sich bildet. Da ich aber auf diese Weise den ersten Anfang der Gelbildung schwerlich beobachten konnte, so wurde die Versuchsanordnung folgendermaßen geändert: Das Mikroskop wurde senkrecht gestellt; auf dem Objekttisch diente ein Objektträger als Unterlage für die Elektroden, zwei ca. 3 mm breite Platinstreifen, die vorne zugespitzt waren und durch Quecksilberkontakte mit dem Stromkreis verbunden werden konnten. Vor jedem Versuch wurden die Platinelektroden mit Salzsäure gereinigt, darauf gewaschen und ausgeglüht und dann in die richtige Stellung gebracht, so daß die Spitzen in einem Abstand von 1—2 mm gegeneinander gerichtet beide im Gesichtsfeld lagen. Nun wurde ein Tropfen Eisenoxydsol zwischen die Elektrodenspitzen gebracht und ein Deckgläschen darauf gelegt. Die dünne Flüssigkeitsschicht ist ganz klar und schwach gelb gefärbt; auch die entstehenden Niederschlagsschichten sind nur ein wenig dunkler gefärbt. Ich konnte deshalb nur konzentrierte Lösungen untersuchen, die von 2 bis 8 g Fe_2O_3 pro Liter enthielten. Bei Anlegung einer Spannung von 1 Volt ist keine Veränderung zu sehen. Die Spannung wird langsam erhöht und bei jeder Abstufung 1—2 Minuten beobachtet. Bald scheint eine Verschiebung in der Flüssigkeit gegen die Kathode hin einzutreten, indem die Farbe hier dunkler wird. Schließlich kommt ein Moment, wo eine scharf abgegrenzte hellbraune Gelzone sich an der Kathode anlegt und rasch an Farbintensität und Breite zunimmt. Durch wiederholte Messungen wurde so die niedrigste Spannung, bei welcher innerhalb einer Minute das Gelatinieren erfolgt, genau ermittelt. Diese Größe zeigte sich für ein und dieselbe Lösung konstant. Für eine nach W. Biltz dargestellte Eisenoxydlösung, die im Filtrierpapier Nr. 598 gar nicht emporstieg, war diese Fällungsspannung 1,35—1,40 Volt und änderte sich nicht während einiger Monate. Eine andere Lösung von der gleichen Konzentration, 4 g Fe_2O_3 pro Liter, aber nach Th. Graham aus Ferrichlorid bereitet und beinahe zwei Jahre alt, ergab 1,50—1,55 Volt. Die Herstellungsmethode ist demnach nur von unwesentlicher Bedeutung in dieser Hinsicht, vorausgesetzt, daß das Sol vollständig dialysiert ist. Sole die noch im Papier stiegen, gaben abweichende Zahlen, bei entsprechenden Konzentrationen über 2 Volt. Bei reinen Solen nimmt die Fällungsspannung mit der Verdünnung ab, jedoch nicht proportional. Wie schon erwähnt, ist aber eine stark verdünnte Lösung in dünner Schicht so schwach gefärbt, wie auch das ausgefällte Gel, daß die Beobachtung unsicher wird. Es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß die wirkliche Minimalspannung überall niedriger liegt, als die Tabelle 21

Gramm Fe_2O_3 pro Liter	Milliäquivalent Fe_2O_3 pro Liter	Fällungsspannung Volt	Sol bereitet nach
4,00	150,4	1,36—1,40	Biltz
2,00	75,2	1,16—1,20	„
6,40	240,6	1,65—1,75	Graham
4,00	150,4	1,50—1,55	„
3,20	120,3	1,40—1,45	„
2,40	90,2	1,25—1,30	„

Tabelle 21b
Sol bereitet nach Th. Graham

Gramm Fe_2O_3 pro Liter	Milliäquivalent Fe_2O_3 pro Liter	Versetzt mit Säure Milliäquivalent pro Liter		Fällungsspannung Volt
6,40	240,6	HCl	1	2,05—2,10
„	„	„	2	2,15—2,20
„	„	„	4	2,40—2,45
„	„	CH_3COOH	1	1,95—2,00
„	„	„	2	2,00—2,05
„	„	„	4	2,25—2,30
6,40	240,6	HCl	1	2,25—2,30
„	„	„	2	2,35—2,40
„	„	„	4	2,46—2,50
„	„	CH_3COOH	4	2,45—2,50
4,00	150,4	HCl	1	2,16—2,20
„	„	„	2	2,20—2,25
„	„	„	4	2,36—2,40
„	„	CH_3COOH	1	2,05—2,10
„	„	„	2	2,20—2,25
„	„	„	4	2,30—2,35
3,20	120,3	HCl	0,1	1,45—1,50
„	„	„	0,2	1,50—1,55
„	„	„	0,4	1,55—1,60
„	„	„	0,8	1,90—1,95
„	„	„	1,0	1,95—2,00
„	„	„	2,0	2,10—2,15
„	„	„	4,0	2,30—2,35
„	„	CH_3COOH	4,0	2,30—2,35
2,40	90,2	HCl	1	1,60—1,65
„	„	„	2	1,90—1,95
„	„	„	4	2,15—2,20

angibt, weil der Anfang der Gelbildung bei der gegebenen Versuchsanordnung schwer zu fixieren ist.

Ich versuchte nun den Einfluß von Säurezusatz zum Sol durch Messungen zu verfolgen und bereitete dazu Mischungen von Eisenoxydsol und Säure in bestimmten Verhältnissen, die alle in analoger Weise untersucht wurden. Die Tabelle 21 gibt die für jede Mischung durch wiederholte Messungen gefundene Minimalspannung an, bei welcher eine deutliche Ausfällung an der Kathode in einer Minute erfolgte. Wie man erwarten konnte, bewirkt schon ein ganz geringer Zusatz von Säure eine starke Erhöhung dieser Spannung, welche bei weiterem Säurezusatz regelmäßig wächst. Eine bestimmte Abhängigkeit der Säurewirkung von der spezifischen Stärke der Säure geht aber nicht aus den Zahlen hervor, denn die schwach dissoziierte Essigsäure zeigt annähernd die gleiche Wirkung wie die sehr viel stärker dissoziierte Salzsäure. Nach A. T. Cameron und E. Oettinger's[1]) Messungen ist übrigens auch die durch Säuren bewirkte Aenderung des Potentialsprungs zwischen Glas und Flüssigkeit nicht proportional der relativen Stärke der Säuren.

IX. Kapillaranalyse von Farbstoffen.

Schon im Kapitel IV habe ich gezeigt, daß der basische Farbstoff Nachtblau sich bei der Kapillaranalyse ganz wie ein anorganisches positives Kolloid verhält, d. h. an der Eintauchsgrenze gefällt wird. Gleichzeitig betonte ich, daß dieser Vorgang von der Adsorption des Farbstoffs beim Färben grundverschieden ist.

Es lag nun nahe, auch andere kolloide Farbstoffe zu prüfen; doch habe ich mich auf einige wenige vergleichende Versuche beschränkt, da ja Fr. Goppelsroeder und neuerdings J. Pelet ausgedehnte Arbeiten über den kapillaren Anstieg von Farbstoffen veröffentlicht haben.

Ich wählte vier saure und drei basische Farbstoffe von verschiedenem Kolloidgrad, die mir von der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel überlassen wurden, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte.

Ueber den Kolloidgrad der angewandten Farbstoffe habe ich die folgenden Angaben gefunden:

[1]) A. T. Cameron und E. Oettinger, Philosophical Magazine [6] **18**, 586 (1909).

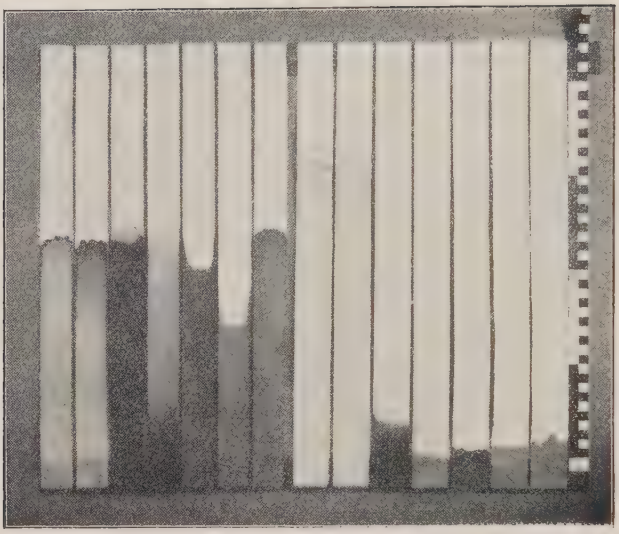
Nr.	Farbstoff	Nach Teague und Buxton[1])	Nach Krafft[2])	Nach Michaelis[3])
1	Reinblau		vollst. koll.	
2	Eosin	wenig koll.		nicht koll.
3	Kongorot	vollst. koll.		
4	Benzopurpurin		vollst. koll.	
5	Nachtblau	vollst. koll.		
3	Kristallviolett		wenig koll.	
7	Methylenblau	wenig koll.	wenig koll.	nicht koll.

Die konzentrierteren Lösungen steigen alle während der langen Kapillaranalyse empor. Bei den fünfmal verdünnteren Lösungen macht sich aber eine Differenzierung bemerkbar. Die stark sauren Farbstoffe Reinblau und Eosin steigen auch jetzt ganz hinauf, die basischen Nachtblau, Kristallviolett und Methylenblau steigen aber in dieser Verdünnung nur unbedeutend, während die direkten Farbstoffe Kongo und Benzopurpurin eine Zwischenstellung einnehmen, um bei noch stärkerer Verdünnung (Serie 3) wieder höher zu steigen. Da die Farbstoffe den Charakter von Salzen besitzen, spielt zweifellos die Hydrolyse auch hier eine große Rolle. In den verdünnten Lösungen ist die Hydrolyse so weit vorgeschritten, daß der positiv kolloide Charakter der Farbstoffbasen beim Kapillaraufstieg zur Geltung kommt und damit der scharfe Gegensatz zwischen negativen und positiven oder also zwischen sauren und basischen Farbstoffen hervortritt.

Da bei allen derartigen Phänomen die Reinheit der Präparate von größtem Einfluß ist, so versuchte ich die Farbstoffe durch Dialyse von Elektrolyten zu befreien. Die Lösungen diffundieren bei den wenig kolloiden Farbstoffen reichlich durch den Pergamentschlauch hindurch, und die nach drei Tagen unter häufigem Wechseln des Außenwassers im Dialysator zurückbleibenden Sole waren sehr verdünnt. Beim Kapillarisieren zeigte sich nunmehr der kolloide Charakter noch prägnanter, wie es auch zu erwarten war. Kongo und Benzopurpurin steigen jetzt trotz der starken Verdünnung viel höher als vor der Dialyse, offenbar infolge größerer Reinheit, so daß nunmehr der Gegen-

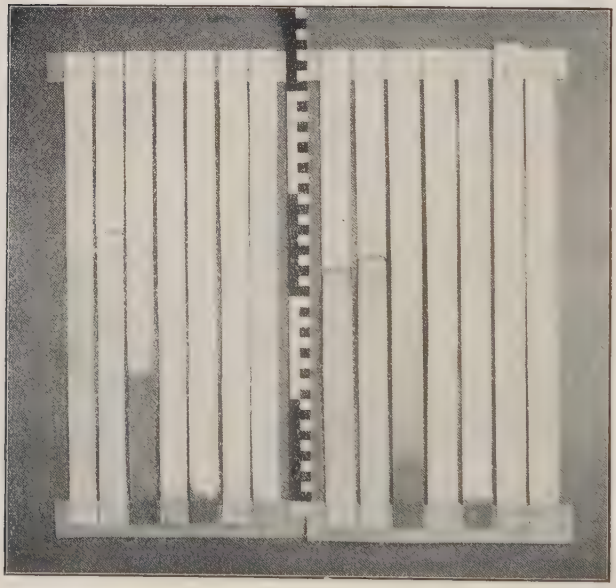
[1]) O. Teague und B. H. Buxton, Zeitschr. f. physik. Chem. **60**, 469 (1907).
[2]) F. Krafft, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **32**, 1620 (1899).
[3]) L. Michaelis, Virchow's Archiv für Anatomie und Physiologie **179**, 195 (1905).

Fig. 17



Kapillaranalyse von Farbstoffen: 1—4 negative, 5—7 positive.
Links: 1,25 Millimol im Liter; rechts: 0,25 Millimol im Liter.

Fig. 18



Kapillaranalyse von Farbstoffen: 1—4 negative, 5—7 positive.
Links: 0,025 Millimol im Liter; rechts: nach dreitägiger Dialyse.

Ich bereitete zuerst äquimolekulare Lösungen der Farbstoffe in drei Konzentrationen und kapillarisierte dieselben mit Papier Nr. 598 während 24 Stunden. Das Ergebnis ist in der Tabelle 22 und Figur 17 und 18 niedergelegt.

Tabelle 22

	Mol.-Gewicht	Farbstoff	1,25 Millimol pro Liter			0,25 Millimol pro Liter			0,025 Millimol pro Liter		
			Gramm pro Liter	Steighöhe		Gramm pro Liter	Steighöhe		Gramm p o Liter	Steighöhe	
				Wasser	Farbstoff		Wasser	Farbstoff		Wasser	Farbstoff
1	509	Reinblau	0,62	24	24	0,12	32,0	32,0	0,01	25,0	25,0
2	696	Eosin	0,85	23,7	23,7	0,17	33,3	33,3	0,02	26,6	26,6
3	696	Kongorot	0,85	24,9	24,9	0,17	33,5	8,0	0,02	25,3	13,5
4	724	Benzopurpurin	0,89	25,3	24,0	0,18	33,5	10,5	0,02	26,0	19,5
5	575	Nachtblau	0,71	25,7	20,5	0,14	31,0	1,3	0,01	25,7	0,7
6	407	Kristallviolett	0,50	25,0	14,5	0,10	33,0	1,5	0,01	22,5	1,5
7	319	Methylenblau	0,39	25,6	25,6	0,08	33,0	2,0	0,01	25,2	0,5

satz zwischen den positiv und negativ kolloiden Farbstoffen unzweideutig ist, wie Tabelle 23 zeigt.

Tabelle 23

Farbstoff:	1 Reinblau	2 Eosin	3 Kongo	4 Benzopurpurin	5 Nachtblau	6 Kristallviolett	7 Methylenblau
Wasser	23,0	24,0	27,5	28,3	22,6	22,1	22,0
Farbstoff	23,0	24,0	25,5	24,3	0,7	1,1	0,7

Die entsprechenden Streifen rechts auf Fig. 18 sind insofern irreführend, als sowohl Kongo wie Benzopurpurin unten stärker anfärben und die obere Grenze der hellroten Zonen bei bez. 25,5 und 24,3 nicht scharf ist. Auch die schmalen blauen Zonen der basischen Farbstoffe, die auf dem Papier sehr scharf abgegrenzt sind, können schwer photographisch wiedergegeben werden.

Der Unterschied zwischen sauren und basischen Farbstoffen beim kapillaren Aufstieg ist schon von mehreren Autoren beobachtet und in verschiedener Weise aufgefaßt worden.

O. Teague und B. H. Buxton[1]) haben 0,1prozentige Lösungen von verschiedenen Farbstoffen mit Filtrierpapier während vier Stunden kapillarisiert. Die abgebildeten Streifen zeigen, daß die sauren Farbstoffe auch hier höher steigen als die basischen. Die Ergebnisse stimmen mit den meinigen überein, wenn man den Einfluß der Konzentration auf die Hydrolyse berücksichtigt. Die Verfasser fanden weiter, daß Salze die Steighöhe der sauren Farbstoffe, z. B. Eosin, stark herunterdrücken, diejenige der basischen dagegen etwas erhöhen. Als Erklärung der beobachteten Ergebnisse nehmen die Verfasser an, daß das Papier wegen des angeblich sauren Charakters der hydroxylreichen Zellulose die basischen Farbstoffe stärker adsorbiert als die sauren, und zweitens, daß der kolloide Charakter des Farbstoffs durch Elektrolyten gesteigert und gleichzeitig die Adsorptionsfähigkeit des Papiers durch Entladung verändert wird.

Ich glaube, daß die ganze komplizierte Erklärung von O. Teague und B. H. Buxton durch meine Beobachtungen entbehrlich wird.

[1]) l. c.

L. Pelet-Jolivet und seine Mitarbeiter haben den kapillaren Aufstieg von Farbstofflösungen eingehend studiert[1]). Eine große Anzahl von Farbstoffen der verschiedensten Natur wurden einer dreistündigen Kapillaranalyse unterworfen, und es zeigte sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Steighöhe und der Konstitution des Farbstoffs. L. Pelet betrachtet ebenfalls das Steigen oder Nichtsteigen der Farbstoffe als von der Adsorption abhängig und versucht andererseits seine Ergebnisse mit Rücksicht auf die kolloiden Eigenschaften der Farbstoffe zu erklären. Der Einfluß von Säuren auf die Steighöhe wird nach der J. Perrin'schen Entladungstheorie gedeutet.

Im Anschluß hierzu möchte ich auf einige eigene Versuche hinweisen, die den herunterdrückenden Einfluß von Säurespuren auf die Steighöhe von negativen Kolloiden deutlich zeigen. Auf Fig. 19, rechts sind vier Streifen abgebildet, die ich mit einer verdünnten Eosinlösung und den Papieren Nr. 591, 591 „sauer", 602 eh und 00 erhielt. Sie bieten das reziproke Bild zu den mit Eisenoxydsol und denselben Papieren erhaltenen Kapillarstreifen, von denen zwei, Papiere 591 und 591 „sauer", daneben aufgehängt sind. Zur Ergänzung sind die zwei Streifen links von der Fig. 12 (Nr. 3 und 4) noch einmal reproduziert, so daß das Bild Fig. 19 eine Uebersicht der durch Säurespuren erreichten Wirkung auf den kapillaren Aufstieg von Kolloiden veranschaulicht.

Schon Fr. Goppelsroeder hat gefunden, daß eine Eosinlösung in den dünnen und säuregewaschenen Papieren viel weniger hoch steigt als in z. B. Nr. 598[2]).

Im Zusammenhang mit den Versuchen in Papierstreifen möchte ich auch die Arbeiten einiger Autoren hier erwähnen, die das Nichtaufsteigen basischer Farbstoffe, d. h. positiver Kolloide, unter anderen Umständen beobachtet und auf ihre Weise erklärt haben.

W. P. Dreaper und A. Wilson[3]) ließen Farbstofflösungen (1:10000) durch eine 13 mm lange Säule von Sand fließen und beobachteten dann, daß z. B. Nachtblau vom Sande „viel stärker adsorbiert" wurde als Kongorot und Anthrazenrot. Der Gegensatz zwischen positiven und negativen Farbstoffen zeigt sich also auch im Verhalten

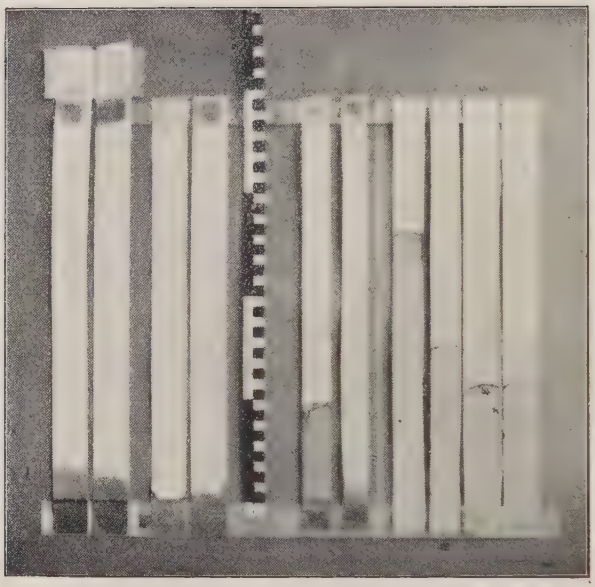
---

[1]) L. Pelet-Jolivet, Koll.-Zeitschr. **3**, 275 (1908); **4**, 235 (1909); s. a. die Theorie des Färbeprozesses (Dresden 1910).

[2]) Friedr. Goppelsroeder, Verhandlungen der Naturforsch. Ges. zu Basel **19**, 98 u. T. 3 (1907); vgl. a. Koll.-Zeitschr. **4, 5, 6** (1909—1910).

[3]) W. P. Dreaper und A. Wilson, Chem.-Ztg. **33**, 613 (1909).

Fig. 19



Wirkung von Säurespuren auf die Steighöhe
1—6 Eisenoxydsol, 7—10 Eosin

zu anderen Kapillarmedien, und zwar ganz analog wie bei den anorganischen Kolloiden.

F. K. Cameron und J. Bell[1]) machten ähnliche Versuche mit Säulen aus Ackerböden und fanden wieder den auffallenden Unterschied zwischen positiven und negativen Farbstoffen, wie auch im Verhalten zu Filtrierpapier. Auch hier wurde die Adsorption als einzige Erklärung angenommen.

M. Tswett[2]) hat zur Trennung der komplizierten Chlorophyllfarbstoffe eine „Adsorptionsanalyse" ausgearbeitet, indem er die Lösungen unter großem Ueberdruck durch eine mit Kalziumkarbonat gefüllte Glasröhre passieren läßt. Dabei scheiden sich die Komponenten in scharfen, gefärbten Zonen ab. Das fixierte Bild erinnert an die mit Filtrierpapier und Farbstoffen erzeugten Phänomene und kann in Analogie mit meinen Beobachtungen gedeutet werden.

---

[1]) F. K. Cameron und J. M. Bell, The Journal of physical Chemistry **10**, 658 (1906).

[2]) M. Tswett, Ber. d. Deutsch. botan. Ges. **24**, 384 (1906).

Die wenigen Versuche mit Farbstoffen, die ich in diesem Kapitel beschrieben habe, lassen eine große Analogie zwischen den Farbstoffen und den anorganischen Kolloiden in ihrem Verhalten bei der Kapillaranalyse erkennen, wobei das Nichtsteigen der basischen Farbstoffe ebenfalls als eine kapillaranalytische Fällung aufgefaßt werden muß. Diese Fällung kann mit z. B. Nachtblau beim Aufsteigen in einer Glaskapillare direkt beobachtet werden. Zur Erklärung des Phänomens der Fällung an der Eintauchsgrenze genügt die Adsorptionstheorie nicht.

X. Anwendung der in dieser Arbeit gefundenen Gesetze.

1. Für die Verfolgung und Kontrolle der Dialyse positiver Kolloide.

Wie im Kapitel II gezeigt wurde, gestattet eine einfache Prüfung mit Filtrierpapier den Gang der Dialyse einer Ferrisalzlösung zu verfolgen und in jedem Augenblick den kolloiden Zustand der Lösung festzustellen. Dabei ist es aber sehr wichtig, daß man ein Papier wählt, das nicht mit Säure gewaschen ist und, wegen des Einflusses der Verdampfung, auch nicht zu dünn ist. Jede neue Papiersorte oder sogar eine neue Lieferung derselben Sorte muß mit einem fertig dialysierten Eisenoxydsol geprüft werden, ob das typische Ausfällungsphänomen prompt eintritt.

2. Für die Erklärung der eigentlichen Kapillaranalyse.

Die Möglichkeit, in Flüssigkeiten gelöste Stoffe durch Kapillaranalyse im engeren Sinne glatt zu trennen, beruht, wenigstens soweit Kolloide in Betracht kommen, auf der elektromotorischen Kraft der Filtration, welche den Stoffen entweder das Aufsteigen unmöglich macht oder sie ungehemmt passieren läßt. Basen, Säuren und beständige Salze erreichen im allgemeinen bei genügend langer Kapillaranalyse die Maximalsteighöhe des Wassers. Die Schnelligkeit kann aber sehr verschieden sein und scheint, wie die Adsorption, von der Wertigkeit der in Betracht kommenden Ionen abzuhängen. Bei hydrolysierten Salzen eilt die Säure voraus. Ist jetzt die freigewordene Base ganz oder teilweise in den kolloiden Zustand übergegangen, so hindert die elektromotorische Kraft der Filtration das Aufsteigen des Sols

und die erreichte Steighöhe ist nicht für das ursprüngliche Salz typisch, sondern für das Kolloid und dessen gegenwärtigen Zustand, der von dem Stadium der Hydrolyse abhängt.

3. Für die Erklärung des Verhaltens basischer Farbstoffe zu Kapillarmedien.

Nach den im Kapitel IX beschriebenen Versuchen und nach den Beobachtungen anderer oben zitierter Autoren steigen positive Farbstoffe kaum im Filtrierpapier und anderen Kapillarmedien empor. Eine Erklärung liegt in der Annahme, daß auch hier, wie bei den anorganischen Kolloiden, die elektromotorische Kraft der Filtration sich geltend macht und die positiven Farbstoffe sofort ausfällt, die negativen aber ungehindert durchläßt; nachher können sekundäre Erscheinungen, wie Adsorption dazutreten und das Bild verändern.

4. Für die Erklärung der bekannten Schwierigkeit der Filtration positiver Kolloide.

Im Kapitel IV, 2, wurde gezeigt, daß eine dialysierte Eisenoxydlösung bei rascher Filtration durch ein dünnes Filter vollständig unzersetzt passiert. Ist aber die Filterschicht genügend dick, so erreicht die elektromotorische Kraft den kritischen Wert und das Kolloid wird ausgefällt.

Der Analytiker macht gelegentlich auch die umgekehrte Erfahrung, daß nämlich ein kolloider Gelniederschlag, z. B. mit Ammoniak gefälltes Ferri- oder Aluminiumhydroxyd, durch das Filter geht, sobald die Salze ganz ausgewaschen sind. Der Niederschlag löst sich wieder kolloid auf. Oft tritt aber schon im Filter wieder Fällung ein und die Poren werden verstopft. Um den Uebelstand ganz zu vermeiden empfiehlt W. Dittrich[1]), den Niederschlag vorher mit Papierbrei aufzuschlämmen. Geht jetzt beim Auswaschen auf dem Filter etwas Ferrihydroxyd in Lösung, so ist doch das durch den Filtrierpapierbrei gebildete Diaphragma dick genug, um sofort das Kolloid wieder zu fällen und das Filtrat bleibt farblos und klar. W. Dittrich hat also hier unbewußt die in der vorliegenden Arbeit geschilderten Erscheinungen praktisch angewandt.

[1]) W. Dittrich, Anleitung zur Gesteinsanalyse (1905).

Zusammenstellung der Resultate.

1. Bei der Kapillaranalyse lassen sich die anorganischen Kolloide nach ihrem elektrischen Charakter trennen, indem die positiven bei dem Kapillaraufstieg sofort an der Eintauchsgrenze ausgefällt werden, die negativen dagegen ungehindert aufsteigen.

2. Die kapillaranalytische Ausfällung positiver Kolloide ist kein chemischer Vorgang, denn das Phänomen tritt ganz analog ein in den verschiedenartigsten Kapillarmedien, unabhängig von deren chemischer Natur.

3. Die Erscheinung ist an die Bewegung der Lösung in den Kapillarräumen gebunden, im Gegensatz zur Adsorption, die auch ohne Kapillarbewegung stattfinden kann.

4. Die Ursache der Ausfällung ist die beim Aufsteigen der Flüssigkeit durch Strömungsströme hervorgerufene elektromotorische Kraft, welche eine Entladung der positiv geladenen Kolloidteilchen bewirkt.

5. Nur bei genügend engen Kapillaren, mit einem Maximaldurchmesser von 0,15 mm erreicht die elektromotorische Kraft der Filtration den kritischen Wert zur vollständigen Entladung und damit Ausfällung eines dialysierten Eisenoxydsols.

6. Unvollständig dialysierte Eisenoxydsole steigen im Filtrierpapier empor, infolge des Gehaltes an bei der Hydrolyse freigewordener Säure.

7. Zusatz von Säure zu einer fertig dialysierten Eisenoxydlösung bewirkt ein Steigen des Sols im Kapillarstreifen, teils durch Peptisieren des an der Eintauchsgrenze zuerst gefällten Gels, teils durch Erhöhung der Fällungsspannung des Kolloides.

8. Verschiedene Farbstoffe zeigen in ihrem Verhalten zu Kapillarmedien auffallende Analogien mit den anorganischen Kolloiden.

Buchdruckerei
Albert Hille
Dresden-N.